

Nitrocarburación mediante el proceso TENIFER®QPQ de aceros inoxidables austeníticos estabilizados: caracterización química y estudio de su comportamiento frente al desgaste y la corrosión

Autor: Leonardo Bellas Muiño

Tesis Doctoral UDC / Año 2015

Directores: José Luis Mier Buenhombre

Ángel Varela Lafuente

Departamento Ingeniería Industrial II



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Índice

Índice	i
Agradecimientos.....	vii
Resumen.....	ix
Abstract	xi
Resumo	xiii

CAPÍTULO PRIMERO: OBJETIVOS DEL TRABAJO **1**

1. Objetivo	1
-------------------	---

CAPÍTULO SEGUNDO: INTRODUCCIÓN TEORICA **5**

2. Introducción teórica.....	5
2.1. Aceros inoxidables.....	5
2.1.1. Clasificación de los aceros inoxidables.....	6
2.1.2. Precipitación de carburos y corrosión intergranular.....	16
2.2. Tribología.....	20

2.2.1. Resistencia al desgaste de los aceros inoxidables	24
2.3. Nitruración	26
2.3.1. Introducción a la nitruración	26
2.3.1.1. Influencia de los elementos de aleación	30
2.3.1.2. Clasificación de los procesos de nitruración	33
2.3.1.3. Estructura de la capa nitrurada	36
2.3.2. Nitrocarburación ferrítica	40
2.3.2.1. Formación de la capa	42
2.3.2.2. Clasificación de los procesos de nitrocarburación ferrítica	42
2.3.3. Nitrocarburación austenítica.....	46
2.3.4. TENIFER®QPQ	48
2.3.4.1. Composición y espesores de la capa nitrocarburada	53
 CAPÍTULO TERCERO: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	 55
3. Metodología experimental.....	55
3.1. Línea de nitrocarburación TENIFER®QPQ	55
3.2. Caracterización de los aceros	60
3.3. Medida de la rugosidad superficial	61
3.4. Caracterización microestructural de las capas nitruradas y oxidadas.....	62
3.5. Determinación de la estequiometría de los nitruros, óxidos de la capa blanca y capa de óxidos superficiales mediante difracción de rayos X	64
3.6. Determinación de la microdureza en función de la profundidad de la capa de difusión	65

3.7. Ensayo de adhesión.....	66
3.8. Ensayo de desgaste.....	67
3.9. Estudio de resistencia a la corrosión.....	67

CAPÍTULO CUARTO: ESTUDIO DE LA NITROCARBURACIÓN DEL ACERO AISI 4340 +QT COMO MATERIAL DE REFERENCIA 69

4. Estudio de la nitrocarburation del acero AISI 4340 +QT como material de referencia.....	69
4.1. Descripción del proceso. Variables	69
4.1.1. Caracterización del acero	70
4.1.2. Condiciones del tratamiento	71
4.2. Caracterización de las capas nitrocarbureadas y oxidadas.....	82
4.2.1. Caracterización microestructural.....	82
4.2.2. Difracción de rayos X.....	105
4.2.3. Dureza	117
4.2.4. Adhesión	125
4.2.5. Resistencia al desgaste	128
4.2.6. Resistencia a la corrosión	134

CAPÍTULO QUINTO: ESTUDIO DE LA NITROCARBURACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS ESTABILIZADOS AISI 321 Y AISI 347 143

5. Estudio de la nitrocarburation de los aceros inoxidables austeníticos estabilizados AISI 321 y AISI 347.....	143
---	-----

5.1. Descripción del proceso. Variables	143
5.1.1. Caracterización de los aceros	143
5.1.2. Condiciones del tratamiento	145
5.2. Caracterización de las capas nitrocarburadas y oxidadas del AISI 321 ...	156
5.2.1. Rugosidad superficial.....	156
5.2.2. Caracterización microestructural.....	157
5.2.3. Difracción de rayos X.....	173
5.2.4. Dureza	179
5.2.5. Adhesión	184
5.2.6. Resistencia al desgaste	187
5.2.7. Resistencia a la corrosión	197
5.3. Caracterización de las capas nitrocarburadas y oxidadas del AISI 347 ...	203
5.3.1. Rugosidad superficial.....	203
5.3.2. Caracterización microestructural.....	203
5.3.3. Difracción de rayos X.....	220
5.3.4. Dureza	227
5.3.5. Adhesión	232
5.3.6. Resistencia al desgaste	234
5.3.7. Resistencia a la corrosión	243
 CAPÍTULO SEXTO: CONCLUSIONES	 249
6. Conclusiones	249

6.1. Acero AISI 4340 +QT como material de referencia	249
6.2. Acero inoxidable AISI 321.....	251
6.3. Acero inoxidable AISI 347.....	253
 CAPÍTULO SÉPTIMO: BIBLIOGRAFÍA	 257
7. Bibliografía	257

Agradecimientos

En primer lugar, esta Tesis no podría haberla terminado de no haber sido por la fuerza y apoyo que durante todos estos años me ha proporcionado Nanda, estando siempre a mi lado, especialmente en las situaciones difíciles, dándome calor y arropándome en cada momento. A pesar de todas las horas que hemos dejado de estar juntos para poder terminar esta Tesis, no ha dejado nunca de decirme lo orgullosa que está de mí. Gracias mi amor, sin ti no hubiera sido posible.

En segundo lugar, quisiera agradecer a mis Directores de Tesis, los Doctores José Luis Mier Buenhombre y Ángel Varela Lafuente la paciencia que han tenido y el empuje que me han dado durante todos estos años, con sus aportaciones, recomendaciones y ánimos, así como la gran implicación e interés que siempre han mostrado conmigo.

En tercer lugar me gustaría agradecer la inestimable y generosa ayuda de Gemma Castro y Laura Mera del Centro Tecnológico AIMEN.

Por último, mostrar mi más profundo agradecimiento a Santa Bárbara, la antigua Fábrica de Armas de A Coruña, que me ha visto crecer profesionalmente y donde desarrollé la mayor parte de mi carrera profesional, por haberme permitido utilizar sus instalaciones para la realización de los tratamientos de nitrocarburation,

haciendo mención especial a Juan López Rodríguez y a José Ramón González Patiño.

Resumen

La nitrocarburation en baño de sales se utiliza para mejorar las propiedades tribológicas de los aceros inoxidables. Sin embargo, la aparición de carburos y nitruros de elementos de aleación en la capa externa puede tener efectos contraproducentes para su resistencia a la corrosión. Por este motivo, el proceso TENIFER®QPQ introduce una etapa de oxidación a altas temperaturas con objeto de formar una capa de magnetita (Fe_3O_4) que incrementa la resistencia a la corrosión en los aceros tratados. Existen diversos estudios detallados de las características morfológicas y propiedades frente al desgaste y corrosión de las capas obtenidas mediante el proceso TENIFER®QPQ en aceros al carbono y aceros aleados pero pocos realizados en profundidad sobre aceros inoxidables austeníticos y, más concretamente, sobre aceros inoxidables estabilizados.

En el presente trabajo se estudia la composición microestructural de la capa nitrocarburada en el proceso TENIFER®QPQ de los aceros inoxidables estabilizados y su comportamiento frente al desgaste y la corrosión electroquímica. También se hace una comparativa entre el proceso de nitrocarburation ferrítica del acero AISI 4340 con el proceso de nitrocarburation austenítica de los aceros inoxidables austeníticos estabilizados para ver las diferencias morfológicas entre ellos y su influencia en la resistencia al desgaste y la corrosión.

Abstract

Salt bath nitrocarburizing is used to improve the tribological properties of stainless steels. However, the occurrence of carbides and nitrides of alloying elements in the outer layer may be counterproductive for corrosion resistance. For this reason, TENIFER®QPQ process introduces an oxidation step at high temperatures in order to form a layer of magnetite (Fe_3O_4) that increases resistance to corrosion in steels treated. There are several detailed studies of the morphological characteristics and wear and corrosion properties of layers obtained by TENIFER®QPQ process of carbon steels and alloy steels but few made in depth of austenitic stainless steels and, more specifically, stabilized stainless steels.

In this study the microstructural composition of the nitrocarburized layer in the TENIFER®QPQ process of stabilized stainless steels and wear behavior and electrochemical corrosion is studied. Also is made a comparison between the ferritic nitrocarburizing process of AISI 4340 steel with austenitic nitrocarburizing process of austenitic stainless steels stabilized to see morphological differences between them and their influence on the wear resistance and corrosion.

Resumo

A nitrocarburação en baño de sales emprégase para mellorar as propiedades tribolóxicas dos aceiros inoxidables. Non obstante, a aparición de carburos e nitruros de elementos de aleación na capa externa poden ter efectos perxudiciais para a súa resistencia á corrosión. Por este motivo, o proceso TENIFER®QPQ introduce unha etapa de oxidación a altas temperaturas co gallo de formar unha capa de magnetita (Fe_3O_4) que incrementa a resistencia á corrosión nos aceiros tratados. Existen diversos estudos detallados das características morfolóxicas e propiedades fronte ó desgaste e corrosión nas capas obtidas mediante o proceso TENIFER®QPQ en aceiros ó carbono e aceiros aleados pero poucos realizados en profundidade sobre os aceiros inoxidables austeníticos e, mais concretamente, sobre aceiros inoxidables estabilizados.

No presente traballo estúdiase a composición microestructural da capa nitrocarburada no proceso TENIFER®QPQ dos aceiros inoxidables estabilizados e o seu comportamento fronte ó desgaste e corrosión electroquímica. Tamén faise unha comparativa entre o proceso de nitrocarburação ferrítica do aceiro AISI 4340 co proceso de nitrocarburação austenítica dos aceiros inoxidables austeníticos estabilizados, para ver as diferencias morfolóxicas entre eles e a súa influencia na resistencia ó desgaste e á corrosión.

Capítulo 1

Objetivos del trabajo

1 OBJETIVO

El primer objetivo fundamental de la presente Tesis, es el estudio de las características superficiales y microestructurales de la nitrocarburación TENIFER®QPQ de aceros inoxidables austeníticos estabilizados para diferentes tiempos del proceso. Para ello se pretende estudiar:

- Características superficiales del recubrimiento en cuanto a rugosidad.
- La difusión del nitrógeno y oxígeno en el material base, estableciendo los gradientes de concentración correspondientes, así como la variación de su dureza con la profundidad de la capa de difusión.
- Morfología de las capas de difusión y su interacción con el material base.
- Las fases formadas a través de la capa de difusión.

El segundo objetivo de esta Tesis es el estudio de las características tribológicas para los diferentes tiempos de nitrocarburation establecidos y su relación con las características de la microestructura superficial estudiada anteriormente.

El tercer objetivo, es el estudio del comportamiento frente a la corrosión, dado que el tratamiento termoquímico aplicado a los aceros altera químicamente la superficie de los mismos.

Para el desarrollo de esta Tesis se han utilizado como materias primas el acero AISI 4340 en estado +QT de baja aleación típico de nitruración como material de referencia, y dos aleaciones de aceros inoxidable austeníticos hipertemplados (solubilización de carburos - recocido de disolución), correspondientes a las series 1.4550 (AISI 347) y 1.4541 (AISI 321), los cuales están estabilizados con niobio y titanio respectivamente. Se han empleado en formato de discos de diámetro 40 mm y 10 mm de espesor.

Los aceros inoxidable austeníticos presentan problemas de sensibilización al ser sometidos a temperaturas elevadas debido al riesgo de precipitación de carburos de cromo en los límites de grano (esta precipitación tiene lugar a temperaturas comprendidas entre 425 – 870 °C). De este modo, en un medio corrosivo estos carburos de cromo se atacarán preferentemente dando lugar a una corrosión de tipo intergranular. Cuando existe este riesgo, hay dos estrategias posibles:

- 1) Emplear las especificaciones tipo “L” (low) con bajo contenido en carbono.
- 2) Emplear aceros inoxidable austeníticos estabilizados con elementos formadores de carburos, como es el caso que nos ocupa.

Por otra parte, tanto el acero inoxidable AISI 347 como el AISI 321, superan al AISI 304 y 304L en cuanto a propiedades mecánicas a alta temperatura tales como resistencia a la fluencia y carga de rotura. Por este motivo, estos materiales están orientados a solventar las carencias de los aceros inoxidable austeníticos en cuanto a su uso a altas temperaturas.

Sin embargo, la primera estrategia sólo sería adecuada para tiempos de mantenimiento cortos, como podrían ser soldaduras, o bien para medios de baja agresividad.

Cabe señalar, por otro lado, que la resistencia de este tipo de aceros a la corrosión por picaduras, típica de ambientes marinos, no es demasiado elevada. De modo que tanto el AISI 347 como el AISI 321, presentan un límite de 100 ppm de iones cloruro en un ambiente húmedo, especialmente si hay resquicios. Así, generalmente se desaconseja este tipo de aceros para ambientes marinos, recomendándose, en su lugar, aceros inoxidable ricos en molibdeno (tipo AISI 316).

El interés del tratamiento TENIFER®QPQ, reside en alcanzar una mayor resistencia al desgaste junto con una mayor resistencia a la corrosión por picaduras, siendo esto último una propiedad diferenciadora respecto a otro tipo de tratamientos de nitruración [1-5]. Se pretende estudiar si la capa de óxido formada con este tratamiento es lo suficientemente compacta para mejorar la resistencia a picaduras de dichos aceros. Si esto es así, deberá comprobarse si se mantiene la alta resistencia a la corrosión intergranular de este tipo de aceros inoxidables. Si bien está claro que la corrosión intergranular va a disminuir debido a las elevadas temperaturas del tratamiento, que implican la precipitación de carburos de cromo, el hecho de poseer una capa superficial protectora de óxido, podría disminuir dicho efecto.

Capítulo 2

Introducción teórica

2 INTRODUCCIÓN TEÓRICA

2.1 ACEROS INOXIDABLES

Un acero inoxidable es una aleación férrea cuyo contenido de cromo es mayor de un 10% con objeto de prevenir la corrosión en medios oxidantes no muy fuertes. Esta capacidad se debe a la formación en estos medios de una fina capa, invisible y adherente de óxido de cromo sobre su superficie. Se pueden añadir otros elementos de aleación a estos aceros como el níquel, molibdeno, titanio, niobio, nitrógeno, azufre, selenio, aluminio, cobre y silicio con objeto alterar su estructura u obtener una determinada propiedad. El contenido de carbono puede estar desde porcentajes inferiores al 0,03% hasta por encima del 1,0% en algunos aceros inoxidables martensíticos.

Los primeros aceros inoxidables se descubrieron y desarrollaron hacia 1910 en Alemania y Gran Bretaña, aunque su comercialización a gran escala se realizó en los

años veinte en Estados Unidos en compañías como Allegheny, Armco, Carpenter, Firth-Sterling, Jessop, Lundlum y US Steel. Esta última compañía creó en el año 1945 los denominados aceros inoxidables endurecibles por precipitación [6]. Durante los años cincuenta hubo problemas de abastecimiento de materias primas para la fabricación de aceros inoxidables, en particular níquel, debido a los procesos de descolonización y conflictos bélicos en países suministradores de Africa y Asia, así como a la Guerra Fría entre Estados Unidos y la Unión Soviética. Esto llevó al desarrollo de nuevos tipos de acero inoxidables austeníticos (serie 200) en los cuales el manganeso y el nitrógeno sustituían parcialmente al níquel. En la década de los setenta apareció una nueva técnica de refino denominada proceso de decarburación por oxígeno-argón (AOD) [7-8] que permitía disminuir rápida y eficazmente el contenido de carbono sin una pérdida sustancial de cromo. Esto permitió la utilización de ferrocromo con altos porcentajes de carbono en los hornos de aleación en vez de ferrocromo con bajos porcentajes de carbono mucho más caro.

2.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidables se pueden dividir en cinco familias las cuáles se basan en la estructura metalográfica:

- *Aceros inoxidables ferríticos.*
- *Aceros inoxidables martensíticos.*
- *Aceros inoxidables austeníticos.*
- *Aceros inoxidables austenoferríticos (dúplex).*
- *Aceros inoxidables endurecibles por precipitación, que deben sus propiedades al tratamiento térmico de envejecimiento.*

Como la definición de acero inoxidable viene dada por el porcentaje de cromo (que tiene que superar el 10%), el aumento de este porcentaje y la combinación con el níquel (Figura 1 (a)) y el carbono (Figura 1 (b)), determina la naturaleza y proporción de las fases presentes, y en consecuencia define el tipo de acero inoxidable.

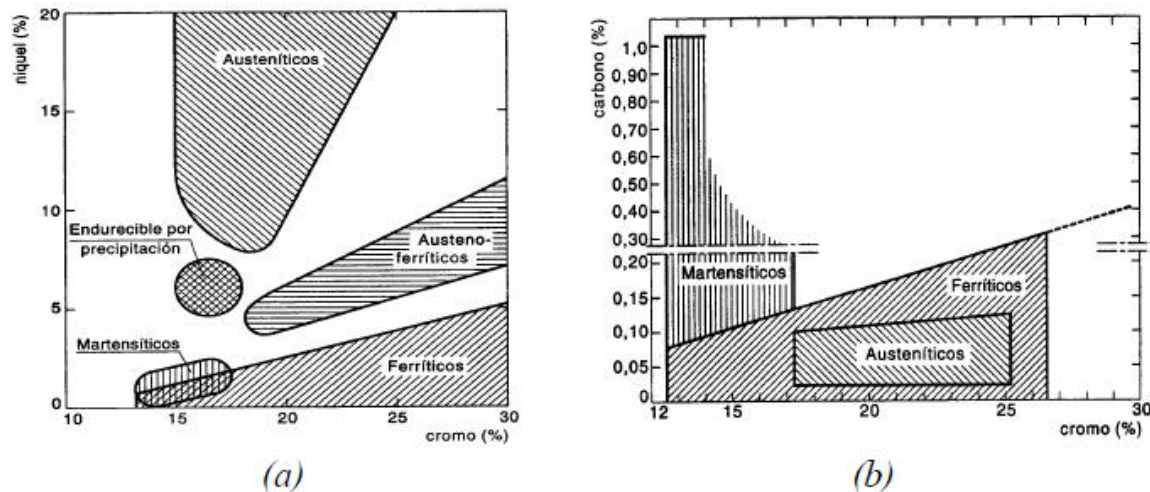


Figura 1. Tipos de familias de aceros inoxidables en función del contenido de cromo y níquel (a) y cromo y carbono (b) [Di Capprio, 1999].

Aceros inoxidables ferríticos.

Su estructura cristalina es cúbica centrada en el cuerpo (BCC), al igual que el hierro a temperatura ambiente (Hierro α). Estos aceros son magnéticos y no se pueden endurecer por tratamientos térmico. Su resistencia a la tracción no suele ser muy elevada (en torno a 500 MPa en estado recocido) y, además, poseen susceptibilidad al fenómeno de sensibilización [9-10]. En general, su límite de elasticidad y resistencia a la tracción es algo mayor que las de los aceros al carbono con bajo contenido en carbono, pero su ductilidad es algo menor. Entre las principales ventajas de los aceros inoxidables ferríticos destacan su resistencia a la corrosión bajo tensión en presencia de cloruros, a la corrosión atmosférica, a la oxidación a

altas temperaturas y su relativo bajo coste. Entre sus desventajas, también hay que mencionar que tienen tendencia a fragilizarse entre 400 y 500°C si se enfrían lentamente a través de ese intervalo de temperatura [11] y la imposibilidad de aplicarles un tratamiento de afino de grano si éste ha crecido excesivamente a altas temperaturas.

Estos aceros suelen contener entre un 11 y un 30% de cromo con pequeñas cantidades de elementos estabilizadores de la austenita como carbono, nitrógeno y níquel. El porcentaje de cromo depende de la aplicación a la que vayan destinados. Los que tienen bajos contenidos en cromo (AISI 405 y AISI 409) presentan buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas por lo que se suelen utilizar en tubos de escape de gases en la industria automovilística. Los de medio contenido en cromo (16 a 18% de cromo) como el AISI 430 y AISI 434 presentan peor tenacidad y soldabilidad que los anteriores [12], propiedades que dificultan su fabricación y utilización por lo que se suelen usar en utensilios domésticos y apliques de automóviles. Por último, están los de alto contenido en cromo (de 19 a 30% de cromo), como el AISI 442 y AISI 446, denominados también superferríticos que se utilizan cuando se requieren condiciones muy exigentes en cuanto a resistencia a la corrosión y oxidación a altas temperaturas [13]. Suelen contener aluminio y molibdeno, muy bajos porcentajes de carbono y se pueden añadir pequeñas cantidades de titanio y niobio con objeto de prevenir su sensibilización. Su fabricación es posible por la existencia de técnicas especiales de fusión en las que se logran bajos contenidos de carbono y nitrógeno [14-15].

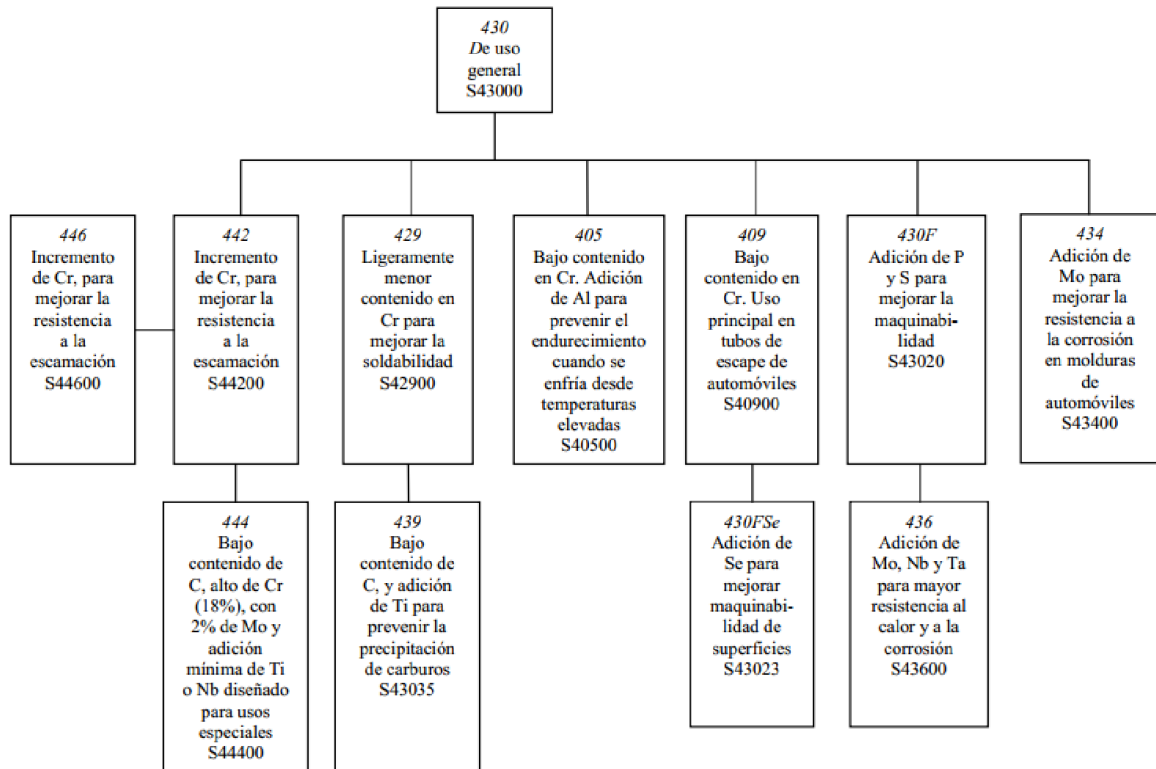


Figura 2. Familia de los aceros inoxidables ferríticos.

Aceros inoxidables martensíticos

Son aceros que pueden ser templados y revenidos con objeto de obtener unas propiedades mecánicas óptimas en cuanto a dureza, resistencia a la tracción, ductilidad y tenacidad. Las proporciones de carbono y cromo están equilibradas de tal manera que presentan en sus diagramas de equilibrio un dominio austenítico a partir del cual se templan, una vez disueltos los carburos, para obtener martensita a temperatura ambiente cuyas propiedades mecánicas dependen del porcentaje en carbono. Después del revenido se obtiene una combinación de resistencia mecánica y tenacidad más apropiada para el comportamiento en servicio del acero, junto con una notable resistencia a la corrosión y a la oxidación que le confiere el cromo.

Estos aceros son magnéticos y su límite de elasticidad en condición de recocido está en torno a 280 MPa [16], pudiéndose mecanizar y deformar en frío en esta última condición. La resistencia mecánica final que se consigue después del temple y revenido depende del contenido en carbono del acero. Al aumentar el porcentaje de carbono aumenta la dureza y la resistencia mecánica, pero disminuye la tenacidad y la ductilidad.

El acero más empleado dentro de esta familia es el 410 que contiene aproximadamente un 12% de cromo y un 0,1% de carbono, y que puede tener durezas de entre 20 y 40 HRC después del revenido. La cantidad de cromo y carbono se incrementa en los aceros 420, 440A, 440B y 440C. El primero de ellos tiene 14% de cromo y 0,3% de carbono, y se pueden alcanzar durezas de 50 HRC después del revenido, mientras que los otros tres contienen 16% de cromo y entre 0,6 y 1,0% de carbono, pudiendo obtenerse después del revenido durezas de hasta 60 HRC y límites de elasticidad de 1900 MPa [17]. La resistencia al desgaste de los aceros inoxidables martensíticos depende mucho del contenido en carbono. Así, el acero 440 con un 1,1% de C tiene una excelente resistencia al desgaste abrasivo y adhesivo [18], similar a los aceros para herramientas, sin embargo el 410 con un 0,1% de C tiene una resistencia al desgaste relativamente baja [19]. También se puede añadir níquel y molibdeno a estos aceros para aumentar la resistencia a la corrosión y su tenacidad. El níquel, además, puede prevenir la existencia de grandes cantidades de ferrita libre cuando se emplean grandes cantidades de cromo. Sin embargo se debe restringir en cierto modo la adición de dicho elemento, ya que podrían dar lugar a estructuras que no fuesen completamente martensíticas después del temple de estos aceros [20].

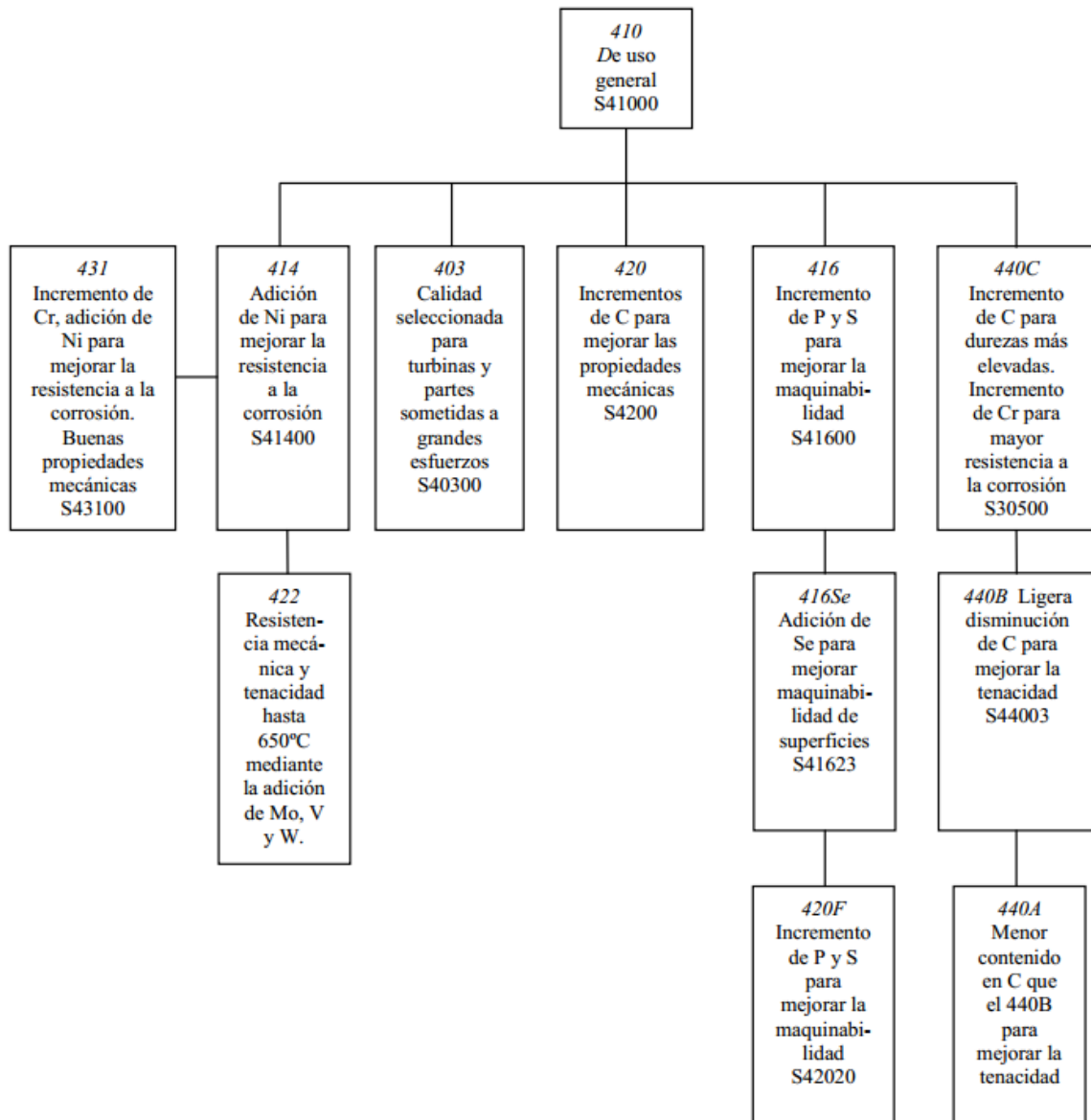


Figura 3. Familia de los aceros inoxidable martensíticos.

Aceros inoxidables austeníticos

Constituyen hoy en día la familia principal de aceros inoxidables desde el punto de vista de comercialización y aplicaciones. Como sucede con los ferríticos, no se pueden endurecer por tratamiento térmico. Sin embargo sus similitudes terminan ahí. Los aceros inoxidables austeníticos son no magnéticos y su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras (FCC). Poseen excelente ductilidad, conformabilidad y tenacidad incluso en condiciones criogénicas y, además, se pueden endurecer considerablemente por deformación en frío.

Los elementos de aleación que estabilizan la austenita a temperatura ambiente, junto con el carbono, son el níquel, el manganeso y el nitrógeno. Así los aceros inoxidables austeníticos se pueden subdividir en otras dos familias: aceros inoxidables 3xx o al cromo-níquel y aceros inoxidables 2xx o al cromo-manganeso. Estos últimos contienen también níquel, aunque en menos cantidad que la familia 3xx. Como el poder gammágeno del manganeso no es tan acusado como el del níquel, contienen una cantidad apreciable de nitrógeno con objeto de estabilizar la estructura austenítica. El nitrógeno aumenta considerablemente el límite de elasticidad en tracción de estos aceros [21], alcanzándose valores en torno a 500 MPa frente a los valores de 200 a 270 MPa que se obtienen en la familia 3xx.

Como se citó anteriormente los aceros inoxidables austeníticos se pueden endurecer considerablemente por deformación en frío. La capacidad de deformación en frío depende del grado de aleación del acero, disminuyendo cuando aumenta el porcentaje de elementos de aleación.

La estabilidad de la austenita en estos aceros depende de la composición que se manifiesta en su tendencia a transformarse en martensita por deformación en frío [22-23]. Así, los aceros con menor contenido de aleantes (301, 302, 303, 201, 202 y 210) tienen muy acusada esta tendencia y su austenita se considera metaestable, pudiendo convertirse en materiales magnéticos con relativa facilidad por deformación en frío ya que la martensita es un constituyente magnético del acero. El resto de aceros inoxidables austeníticos (304 en adelante) pueden sufrir deformaciones plásticas en frío muy elevadas sin que la austenita se transforme, por

lo que ésta se considera estable. De hecho, la influencia de los elementos de aleación sobre dicho efecto consiste en disminuir la temperatura de transformación martensítica.

Otra propiedad que depende de la composición del acero es la resistencia a la corrosión. Las variedades que contienen molibdeno (316 y 317) presentan una elevada resistencia a la corrosión por picaduras en ambientes salinos [24-25]. Los aceros con altos contenidos en cromo (309 y 310) se usan en medios altamente oxidantes y altas temperaturas [26], mientras que los que tienen altos contenidos de níquel (20Cb-3) muestran una excelente resistencia a medios ácidos reductores. Estos últimos aceros, a veces la bibliografía se refiere a ellos como aceros inoxidable *super austeníticos* [27-30]. Como se verá posteriormente, con objeto de prevenir la sensibilización de los aceros inoxidable que puede dar lugar a fenómenos de corrosión intergranular, se pueden añadir elementos estabilizadores del carbono como el titanio (321) o niobio (347). Este problema también se puede evitar mediante la utilización de aceros con muy bajos contenidos en carbono, en cuyo caso al final de los dígitos que representa al acero aparece la letra “L”, como por ejemplo el 304L y el 316L.

La microestructura de los aceros inoxidable austeníticos es consecuencia de un balance entre elementos estabilizantes de la ferrita (cromo, molibdeno, titanio, niobio, aluminio, wolframio y vanadio) y elementos estabilizadores de la austenita a altas temperaturas (níquel, principalmente, junto con carbono, nitrógeno y cobre). El manganeso no promueve la formación de austenita a altas temperaturas, sino que tiende a estabilizar la formación de austenita respecto a la martensita a bajas temperaturas. Además el manganeso aumenta la solubilidad del nitrógeno en el acero, haciendo posible la existencia de aceros inoxidable austeníticos con bajo porcentaje de níquel (serie 2xx) [31].

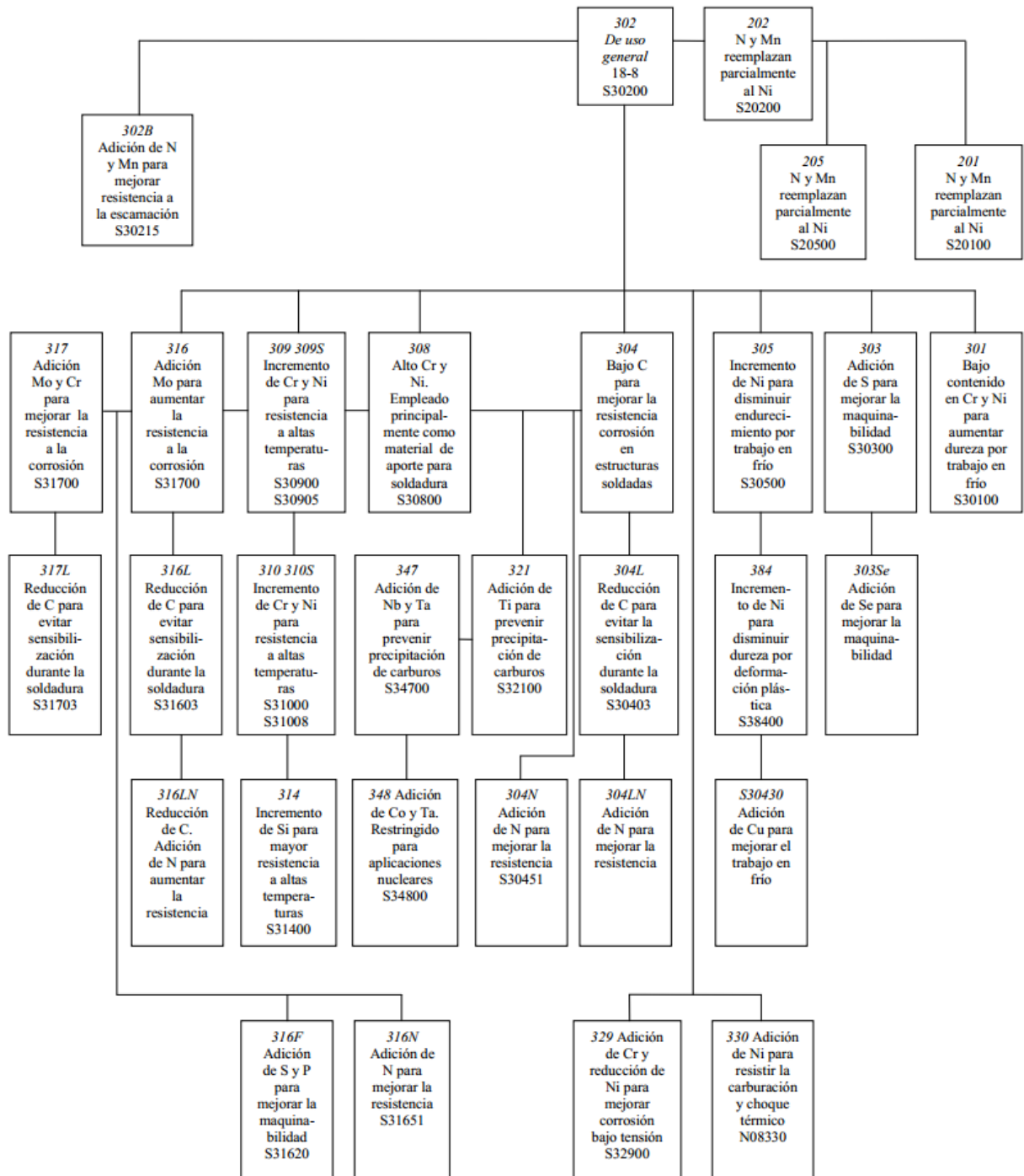


Figura 4. Familia de los aceros inoxidables austeníticos.

Aceros inoxidables dúplex

Estos aceros inoxidables se caracterizan por un correcto balance entre elementos alfégenos o estabilizadores de la ferrita (cromo, molibdeno, vanadio) y elementos gammágenos o estabilizadores de la austenita (níquel, carbono, nitrógeno, manganeso) de manera que se obtiene una estructura austeno-ferrítica. Esta estructura confiere a estos aceros mejor resistencia a la corrosión bajo tensión con respecto a los austeníticos, y mayor ductilidad y tenacidad que los ferríticos. Tienen límites de elasticidad comprendidos entre 500 y 700 MPa en estado de recocido [32] que es aproximadamente el doble de la que tendrían las dos fases por separado. La adición de nitrógeno mejora su soldabilidad, resistencia a la corrosión en presencia de cloruros y tenacidad.

Aceros inoxidables endurecibles por precipitación (PH)

Se trata de aceros inoxidables al cromo-níquel que pueden endurecerse por tratamiento térmico de envejecimiento. Se pueden clasificar según su estructura de recocido en: *austeníticos* (A286), *semiausteníticos* (PH 17-7) y *martensíticos* (17-4 PH). Se utilizan diversos elementos de aleación con objeto de conseguir el envejecimiento de la aleación como aluminio, titanio, niobio o cobre que generalmente precipitan en forma de compuestos intermetálicos, excepto del 17-4 PH en el que precipita cobre metálico. Así, el endurecimiento por medio de estos compuestos se puede realizar por precipitación desde una matriz martensítica. Para ello se somete al material a un tratamiento de solubilización a una temperatura de unos 1050°C con posterior enfriamiento al aire, dando lugar a una matriz martensítica sobresaturada. A continuación, se envejece el acero a una temperatura comprendida entre 400 y 565°C, que da lugar a la precipitación de los compuestos intermetálicos endurecedores. Al igual que los martensíticos [33], poseen la capacidad de adquirir alta resistencia mediante tratamientos térmicos (hasta 1700 MPa de resistencia a la tracción) y, si se deforman en frío antes del envejecimiento, se consiguen resistencias mecánicas aún superiores. Por otra parte, poseen una buena ductilidad y tenacidad junto con una relativa buena resistencia a la corrosión. La combinación de

estas propiedades se consigue por sus altos contenidos en cromo, níquel y molibdeno, así como un porcentaje de carbono muy bajo (0,04% máximo). El bajo contenido en carbono de estos aceros es esencial para obtener buena tenacidad y ductilidad, sin embargo, reduce de manera considerable su resistencia al desgaste.

2.1.2 PRECIPITACIÓN DE CARBUROS Y CORROSIÓN INTERGRANULAR

Termodinámicamente, la precipitación de carburos de cromo se produce como consecuencia de la sobresaturación del carbono en la austenita, ya que a temperaturas inferiores a 600°C sólo le correspondería un porcentaje en peso en equilibrio de 0,02%, por lo que porcentajes superiores dan una solución sobresaturada metaestable de carbono en austenita. Esta precipitación tiene lugar preferentemente en zonas activas como los límites de grano y los límites de macla. La sensibilización de los aceros inoxidable austeníticos debido a la precipitación de carburos de cromo en los límites de grano puede suceder cuando se somete al acero durante un tiempo prolongado a un intervalo de temperaturas comprendido entre 425 y 870°C. El tiempo y la temperatura determinarán la cantidad de carburo precipitado. En general, cuanto mayor es el contenido en carbono del acero inoxidable, mayor es su susceptibilidad a la corrosión intergranular. Para contenidos en carbono inferiores al 0,02% en peso prácticamente no existe riesgo de sensibilización. Normalmente no se encuentran en el mercado aceros inoxidables con un contenido tan reducido en carbono tanto por sus pobres propiedades mecánicas, ya que el carbono endurece por solución sólida al acero, como por el coste de la eliminación de ese elemento hasta esos porcentajes tan bajos. Cuando los carburos de cromo precipitan en los límites de grano, la matriz adyacente a los carburos se empobrece en cromo. Estas zonas pierden el carácter inoxidable al tener porcentajes de cromo inferiores al 10% Cr que es el mínimo requerido para la pasivación del material. Debido a esto último, el aumento del contenido en cromo disminuye el peligro de sensibilización, ya que se necesitan tiempos más largos para que el contenido de este elemento en la matriz austenítica sea menor que 10%.

Los carburos que se forman en los aceros inoxidable austeníticos convencionales tienen las fórmulas $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ o Cr_{23}C_6 [34-36]. Sin embargo, se han detectado, en determinadas condiciones de sensibilización relaciones estequiométricas entre el cromo y el carbono distintas a las anteriores (Cr_7C_2 y Cr_3C_2) [37]. La formación de los precipitados de carburos de cromo de forma continua en los límites de grano vuelve al material muy susceptible a la corrosión intergranular, ya que el potencial electroquímico en reducción de los carburos precipitados es muy superior al de la matriz austenítica, por lo que, en medios agresivos, se disuelve la matriz que los rodea. Además, la sensibilización aumenta la vulnerabilidad del acero inoxidable a otros tipos de corrosión como la corrosión por picaduras, la corrosión en resquicios y la corrosión bajo tensión.

El grado de sensibilización de un acero inoxidable depende su composición, de la temperatura a la que se somete y del tiempo que permanece a esa temperatura. La influencia de estos factores se ilustra en las denominadas curvas de sensibilización, en donde se representa la temperatura frente al tiempo en escala semilogarítmica para un determinado acero. Cualquier punto a la izquierda de la curva indica que el material no se ha sensibilizado, mientras que un punto a la derecha de la curva indica que la sensibilización ha tenido lugar. La Figura 5 ilustra la curva de sensibilización para un acero inoxidable austenítico en función de su contenido en carbono. Se puede ver claramente como al disminuir el contenido de carbono la posibilidad de precipitación de carburos de cromo disminuye. Para un 0,08% de C se puede producir dicha precipitación en menos de un minuto a 850°C, mientras que para un 0,019% de C se necesitan más de 100 horas a 550°C. Se observa también como la temperatura a la cual la sensibilización aparece antes disminuye con el contenido de carbono del acero.

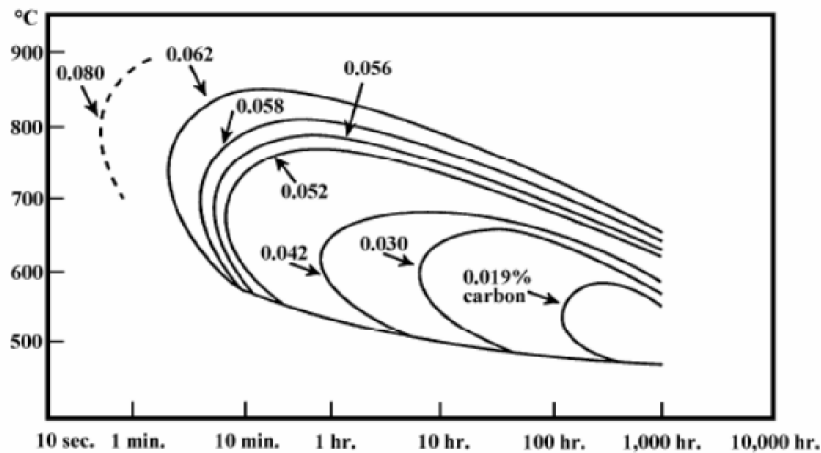


Figura 5. Curva de sensibilización de un acero inoxidable austenítico. [AWRA Technical Note 16].

En base a lo anteriormente dicho, existen tres vías para evitar la sensibilización de un acero inoxidable:

A) Disminuir el contenido de carbono. Los aceros de bajo contenido en carbono suelen llevar al final de su identificación numérica la letra “L”. Así frente al 304 con una composición en carbono del 0,062%, se tiene el 304L con un 0,03% de C que tiene una baja predisposición a la precipitación de carburos.

B) Tratamiento térmico. Si se sospecha que la precipitación de carburos ha tenido lugar, se puede realizar un calentamiento hasta temperaturas de 1050-1100°C con objeto de solubilizar los posibles carburos que existan y posteriormente realizar un enfriamiento rápido, normalmente un temple, para cruzar rápidamente el intervalo de temperaturas de sensibilización y, de esta manera, evitar que los carburos vuelvan a precipitar. Lógicamente, esta solución sólo es aplicable a piezas de pequeño tamaño y no a estructuras soldadas.

C) Aceros inoxidables estabilizados. Una posible solución es añadir a la composición del acero inoxidable elementos de aleación que se combinen con mayor facilidad con el carbono que el cromo. Así, precipitarán los carburos de estos elementos quedando intacta la capa protectora de óxido de cromo incluso a largas exposiciones del acero a las temperaturas de sensibilización. Entre los aleantes que

se suelen añadir para este fin están el titanio (acero 321) y el niobio (acero 347) que forman finos carburos intergranulares (TiC y NbC) [38]. Para obtener la máxima resistencia a la corrosión en el acero 321 puede ser necesario un tratamiento térmico denominado recocido de estabilización que consiste en mantenerlo entre 850 y 900°C durante aproximadamente cinco horas, dependiendo del espesor de las piezas, y un tratamiento de atenuación de tensiones a 700°C. El recocido de estabilización no es tan necesario en el acero 347 que contiene niobio. Los aceros inoxidable austeníticos estabilizados dan buenos resultados en contacto con soluciones reductoras o neutras. Sin embargo, en contacto con soluciones oxidantes (por ejemplo H_2NO_3) la presencia de titanio y niobio favorece el ataque por corrosión, sobre todo en el caso del titanio. Por otra parte, la precipitación de los carburos de titanio y niobio disminuyen la resistencia a la fluencia en caliente del material.

La precipitación de la fase sigma y de otros compuestos intermetálicos también puede aumentar la susceptibilidad de los aceros inoxidable austeníticos a la corrosión, en particular, a la corrosión intergranular, la corrosión en resquicios y la corrosión por picaduras [39-41]. La existencia de la fase sigma en las aleaciones Fe-Cr se detectó por primera vez por rayos X en el año 1927 [42-44]. Este compuesto intermetálico cristaliza en el sistema tetragonal y se forma a temperaturas comprendidas entre 500 y 1000°C, aunque este intervalo puede variar algo debido a la composición y por la manera en que se ha procesado el acero, siendo entre 700 y 800°C el rango de temperaturas donde el tiempo de precipitación es menor. Existen elementos de aleación que pueden acelerar la aparición de esta fase como silicio, molibdeno, aluminio, titanio, niobio, wolframio y vanadio, que son elementos estabilizadores de la ferrita (alfágenos). El mismo cromo, elemento alfégeno, promueve la aparición de la fase sigma, por lo que cuanto mayor es el contenido en cromo del acero inoxidable, mayor es la probabilidad de precipitación de dicha fase. Sin embargo, la presencia de elementos gammágenos como el níquel y el manganeso retardan su formación cuando se encuentran en cantidades elevadas [45]. La composición de la fase sigma en los aceros inoxidable austeníticos es más compleja que en los ferríticos. Varios estudios realizados, fundamentalmente sobre el acero

316, han dado como resultado las siguientes composiciones:

- 55% Fe, 29% Cr, 11% Mo y 5% Ni.
- 53,7% Fe, 26,4% Cr, 8,5% Mo y 3,3% Ni.
- 52,7% Fe, 37% Cr, 4,8% Ni, 3,7% Mo, 0,7% Si y 0,4% Mn.

Al igual que sucedía en la sensibilización, una vez formada la fase sigma, ésta puede desaparecer si se somete al acero inoxidable a un tratamiento de solubilización del precipitado a una temperatura de 1050°C. La existencia de la fase sigma repercute en la resistencia al impacto y ductilidad de los aceros inoxidables disminuyéndola considerablemente.

2.2 TRIBOLOGÍA

Para la gran mayoría de aplicaciones de los aceros inoxidables en la industria (tanques, depósitos, tuberías, componentes estructurales, utensilios, etc.), la selección del material se basa en cuatro criterios que son, en orden de importancia: resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, fabricación y coste. Sin embargo en determinados dispositivos como válvulas, bombas, rodamientos, remaches y cintas transportadoras la resistencia al desgaste es un factor esencial en el comportamiento en servicio del material. Para evitar el desgaste se podrían utilizar lubricantes y recubrimientos, aunque los primeros no es posible utilizarlos en determinadas situaciones como aplicaciones a altas temperaturas o equipos de procesamiento de alimentos o fármacos.

Seguidamente se van a describir brevemente las características de los distintos tipos de desgaste.

A) DESGASTE ADHESIVO

A nivel microscópico los materiales poseen numerosas asperezas en sus superficies. Cuando las superficies de dos materiales distintos están en contacto bajo una carga

normal a sus superficies y están en movimiento relativo una con respecto a la otra, pueden aparecer enlaces por soldadura en estado sólido entre las asperezas de los dos materiales. Bajo tensiones de cizalladura ocasionadas por acción-reacción, puede fracturarse microscópicamente el material más blando perdiendo una aspereza que se transfiere, momentáneamente, a la otra superficie más dura. En posteriores interacciones, esta partícula arrancada puede ser transferida a la superficie original en otra posición distinta o puede separarse del conjunto. El desgaste adhesivo puede ocupar zonas más o menos extensas llegándose a producir el gripado entre las dos superficies acopladas si el área total donde se produce la soldadura en estado sólido es de suficiente extensión. Al aumentar la temperatura se favorece el desgaste adhesivo ya que se facilitan los procesos de soldadura en estado sólido.

B) DESGASTE ABRASIVO

Se produce por rozamiento con abrasivo metálico o no metálico sin que existan procesos de soldadura en estado sólido, sólo esfuerzos cizallantes. El material abrasivo es más duro que el material desgastado. El desgaste abrasivo se divide en dos clases:

- Desgaste abrasivo por rayado o direccional. Los esfuerzos que se inducen sobre las partículas abrasivas son inferiores a la resistencia a compresión de las mismas.
- Desgaste abrasivo no direccional. Los esfuerzos que se aplican sobre las partículas abrasivas son superiores a la resistencia a la compresión de las mismas. La eliminación de material es más generalizada que en el rayado, si bien la cantidad de material eliminado suele ser menor y no presenta direccionalidad definida. Puede encontrarse en la práctica cierta proporción de este tipo de desgaste abrasivo mezclado con el direccional.

C) DESGASTE EROSIVO

Las partículas abrasivas están, en este caso, en suspensión en un fluido (líquido o gas). Si el ángulo de impacto de las partículas en suspensión es muy pequeño se tiene un fenómeno parecido al desgaste por abrasión. Cuando el ángulo de impacto es muy elevado el material se puede desplazar por flujo plástico o ser arrancado por fractura frágil.

La velocidad de erosión (E) es la masa o volumen de material eliminado por unidad de masa de las partículas erosivas que impactan sobre él. El desgaste erosivo está influido por el tamaño, la forma, dureza, velocidad y ángulo de incidencia de las partículas erosivas, estableciéndose la siguiente ecuación de dependencia entre la velocidad de erosión y la velocidad de las partículas [46-47]:

$$E=kv^n \quad (1)$$

Donde k es una constante y n es un exponente que depende del material y de las condiciones de erosión. Sus valores están comprendidos normalmente entre 2,0 y 2,5 para los metales y 2,5 y 3,0 para los cerámicos. La eliminación de material trae consigo importantes deformaciones plásticas en los materiales dúctiles, mientras que en los materiales frágiles se producen microfracturas muy intensas a grandes ángulos de impacto.

D) EROSIÓN POR CAVITACIÓN

Se define la cavitación como la repetida nucleación, crecimiento e implosión de burbujas en un líquido cuando éste se encuentra momentáneamente a una presión inferior a su presión de vapor. Así, la erosión por cavitación es el mecanismo de degradación de los materiales causado por la cavitación de los líquidos. La carga mecánica que produce el arranque del material está ocasionada por el colapso de las burbujas sobre la superficie del sólido o en sus inmediaciones. Estos colapsos traen consigo microchorros a alta presión del líquido sobre el metal. La repetición de este

fenómeno sobre la superficie del sólido trae consigo el arranque paulatino de material, esto es, su erosión.

E) DESGASTE CON CORROSIÓN

Se define como la degradación de los materiales por acción conjunta de la corrosión y el desgaste. Esta combinación puede dar lugar a una pérdida de material mucho mayor que si se presentasen los dos fenómenos individualmente. Por una parte, debido a la acción del medio ambiente, se pueden formar sobre el metal o aleación productos de corrosión que muchos casos pueden ser eliminados de la superficie del metal por fenómenos de abrasión, erosión o fatiga dando lugar a pilas activas-pasivas [48-50]. Por otra parte la deformación plástica que puede sufrir la superficie del material durante el desgaste puede activarla químicamente y sensibilizarla para un posterior ataque químico.

F) DESGASTE POR FATIGA

Este tipo de desgaste es consecuencia de la existencia de esfuerzos cíclicos entre las asperezas de dos superficies en contacto. En sistemas con altos coeficientes de fricción se tienen zonas de intensa deformación cercanas a la superficie que pueden dar lugar a grietas en la superficie o muy cerca de la superficie que pueden unirse entre sí, lo que puede producir la separación de partículas del material o su delaminación y, así, inducir a la aparición de grietas transversales y verticales, picado y micropicado [51-52]. Este tipo de desgaste es común en elementos como rodamientos, husillos de bolas, ruedas de fricción, levas y engranajes en donde se pueden encontrar altas presiones de contacto entre dos superficies y movimientos de rodadura.

El desgaste oscilatorio (fretting wear) es una variante del desgaste por fatiga en el cual se tiene un fenómeno de deslizamiento oscilatorio entre dos superficies en contacto que no supera los 100 μm de amplitud [53-54].

La aplicación de tratamientos termoquímicos como la nitruración, nitrocarburation, carbonitruración, cementación o granallado superficial (shot peening) en el cual se aumenta la dureza superficial y se induce a la aparición de tensiones de compresión residuales, mejora la respuesta frente a este tipo de desgaste [55-57].

G) DESGASTE POR IMPACTO

Es el desgaste debido a las colisiones entre dos cuerpos sólidos donde el movimiento de uno de ellos es perpendicular al plano tangencial de contacto entre ellos [58].

2.2.1 RESISTENCIA AL DESGASTE DE LOS ACEROS INOXIDABLES

Para los materiales férreos, la resistencia a la abrasión depende fundamentalmente de tres variables metalúrgicas: microestructura, dureza y contenido en carbono. Es preferible la estructura martensítica, por su dureza inherente, a las estructuras ferríticas y austeníticas que son más blandas. Los aceros inoxidable austeníticos de baja aleación, tales como AISI 201, AISI 301, y AISI 304, se vuelven magnéticos debido a la transformación martensítica que tiene lugar cuando se trabajan en frío lo que repercute en un aumento considerable de su resistencia al desgaste, aún así se sigue prefiriendo el uso de los aceros inoxidable martensíticos debido a las durezas que se pueden alcanzar durante el tratamiento térmico de estos materiales [59-60].

Los ensayos de abrasión en rueda seca [16] muestran claramente que los aceros inoxidable austeníticos tienen menos resistencia al desgaste que los aceros inoxidable martensíticos. En estos últimos la resistencia al desgaste aumenta con el contenido en carbono. Así el acero inoxidable martensítico 410 muestra una resistencia al desgaste similar que el más resistente de los austeníticos, mientras que la resistencia del 440 es unas tres veces superior. La razón de ello hay que buscarla en que, al aumentar el contenido en carbono, aumenta la cantidad de carburos que se pueden formar y, por lo tanto, la dureza del material y su resistencia al desgaste,

siempre y cuando la dureza de estos precipitados sea mayor que la del medio abrasivo.

En la industria minera el deterioro del equipamiento por fenómenos de corrosión-erosión es muy importante. En estas circunstancias las prestaciones de los aceros inoxidable son mejores que las de otras aleaciones férreas [61]. Así, en los lodos abrasivos, aunque los aceros inoxidable experimentan un desgaste aún mayor que en condiciones secas, su comportamiento es mejor que el de los aceros al carbono martensíticos. Schumacher demostró que en mezclas abrasivas con 5% de NaCl y 0,5% de ácido acético los aceros inoxidable Nitronic 30, S17400 y 409 presentaron una mayor resistencia a la corrosión-erosión que los aceros Hadfield y el acero aleado 4340 [62]. También demostró que los aceros inoxidable del tipo 410 y, sobre todo el 304, tenían una mayor vida en servicio que otro tipo de aceros no inoxidable en equipos de minas de carbón [63].

A diferencia de lo que sucede en la abrasión, el comportamiento frente al desgaste adhesivo entre piezas del mismo material es mejor en ciertos aceros inoxidable austeníticos que los martensíticos y los endurecibles por precipitación [16]. Entre ellos los aceros 201, 301, Gall-Tough y Nitronic 60 cuya resistencia al desgaste adhesivo se atribuye a la alta velocidad de endurecimiento por deformación en frío de estos materiales durante el proceso. Además, las dos últimas aleaciones poseen un alto contenido de silicio que da lugar a la aparición de una capa superficial de óxido de silicio que previene la transición a formas de desgaste más severas [64]. Otros tipos de aceros inoxidable austeníticos como el 316 y el 304 tienen un pobre comportamiento frente a este fenómeno. Sin embargo, este último mejora sus prestaciones si se enfrenta con superficies de otros aceros inoxidable excepto el acero endurecible por precipitación 17-4PH [65]. El único acero inoxidable martensítico que muestra una resistencia al desgaste adhesivo apreciable es el 440C frecuentemente utilizado en rodamientos. El menor desgaste adhesivo entre superficies disimilares se da entre el 440C y el Nitronic-60.

En cuanto a la comparación con otro tipo de materiales, los aceros inoxidable de mayor resistencia al desgaste adhesivo (440C, Nitronic-60, 301) tienen mejor

comportamiento que las aleaciones de aluminio Al-Mg-Si, Astralloy V (acero aleado muy resistente a la abrasión) y el acero AISI 4130. Sin embargo, son menos resistentes que los aceros Hadfield y la aleación de cobalto-cromo Stellite B [66].

2.3 NITRURACIÓN

2.3.1 INTRODUCCIÓN A LA NITRURACIÓN

El proceso de nitruración, desarrollado por primera vez a principios del siglo XX, continúa jugando un papel muy importante en numerosas aplicaciones industriales [67-69]. Junto con el proceso derivado de nitrocarburation (en cuyo caso se enriquece la capa exterior con nitrógeno y carbono), la nitruración es empleada frecuentemente en industria aeronáutica, automoción, rodamientos, maquinaria textil, sistemas de generación de turbinas, etc.

La nitruración, es un proceso de tratamiento termoquímico de los aceros aleados realizado a temperaturas relativamente bajas (500–600°C), que proporciona nitrógeno en la superficie del acero y su difusión hacia el interior, consiguiéndose durezas elevadas. Se aplica normalmente en piezas de acero previamente templado y revenido para lograr un núcleo resistente, capaz de soportar las cargas externas a que están sometidas y que se transmiten a través de la capa dura. El nitrógeno que se incorpora al acero a 500-600°C, tiene, a esa temperatura, una velocidad de difusión mayor que la del carbono, disminuyendo con el incremento de la temperatura. Con la nitruración se consiguen capas duras resistentes al desgaste y a la corrosión, debido a la formación de nitruros de hierro, aluminio, cromo, molibdeno y vanadio. El objetivo de este proceso es enriquecer la capa exterior de los materiales con nitrógeno para mejorar las propiedades mecánicas de la superficie. La nitruración, suele realizarse a temperaturas comprendidas entre 500 y 600 °C, por lo tanto en el acero no ocurre ninguna transformación de fase.

Como se dijo anteriormente, el proceso de nitruración no requiere un cambio de fase de ferrita a austenita, ni una transformación adicional de austenita a martensita.

En otras palabras, el acero permanece en la fase de ferrita durante todo el proceso. Esto significa que la estructura de la ferrita (cúbica centrada en el cuerpo), no cambia su configuración a una estructura cúbica centrada en las caras característica de la austenita como ocurre en otros procesos termoquímicos, tales como la cementación. Además, debido a que se lleva a cabo un enfriamiento no forzado, en lugar de un enfriamiento rápido o temple, no tiene lugar la posterior transformación de austenita en martensita. No se producen cambios dimensionales, sólo un ligero crecimiento debido al cambio volumétrico de la superficie del acero debido a la difusión del nitrógeno. Lo que pueden producirse, y de hecho se producen, son distorsiones y deformaciones en las piezas nitruradas, debidas a las tensiones superficiales inducidas que son liberadas por el calor del proceso.

El tratamiento de nitruración proporciona las siguientes ventajas:

- a) **Dureza elevada:** se pueden obtener valores de HV 650 a 1100 según el material que se utiliza. Las capas con dureza elevada son menos tenaces que las de menores valores dureza de HV. Esta dureza de capa nitrurada confiere al material resistencia al desgaste.
- b) **Resistencia a la corrosión:** después del nitrurado, los aceros resisten mejor la acción corrosiva del agua dulce, agua salada y atmósferas húmedas, que los aceros ordinarios [70]. Por eso se suelen utilizar los aceros nitrurados en piezas que pueden sufrir corrosión. La resistencia está dada por las características de la capa más externa de nitruración.
- c) **Ausencia de deformaciones:** como la temperatura de proceso no es elevada y no se necesita enfriar rápidamente, se evitan los grandes inconvenientes por posibles deformaciones debidas a tensiones térmicas.
- d) **Nitrurado selectivo:** se pueden proteger perfectamente de la nitruración las superficies que no se desean endurecer [71-72].
- e) **Retención de dureza a elevada temperatura:** las capas nitruradas conservan la dureza hasta los 500° C, si no es muy prolongado el período de calentamiento. Esta

retención de la dureza es superior a otros tratamientos térmicos como la cementación, el temple por inducción, etc. que, por tener estructura martensítica, la pierden muy rápidamente a partir de los 200° C [73].

f) Incremento de resistencia a la fatiga: la distorsión de la red cristalina por la difusión del nitrógeno incrementa la resistencia a la fatiga y la fatiga con corrosión y disminuye los efectos de entalla [74-76].

La nitruración es un método de tratamiento termoquímico en el que el enriquecimiento superficial en nitrógeno se da por difusión de este elemento en la ferrita. Para su estudio es necesario tener en cuenta el diagrama Fe-N de la Figura 6 [77-78].

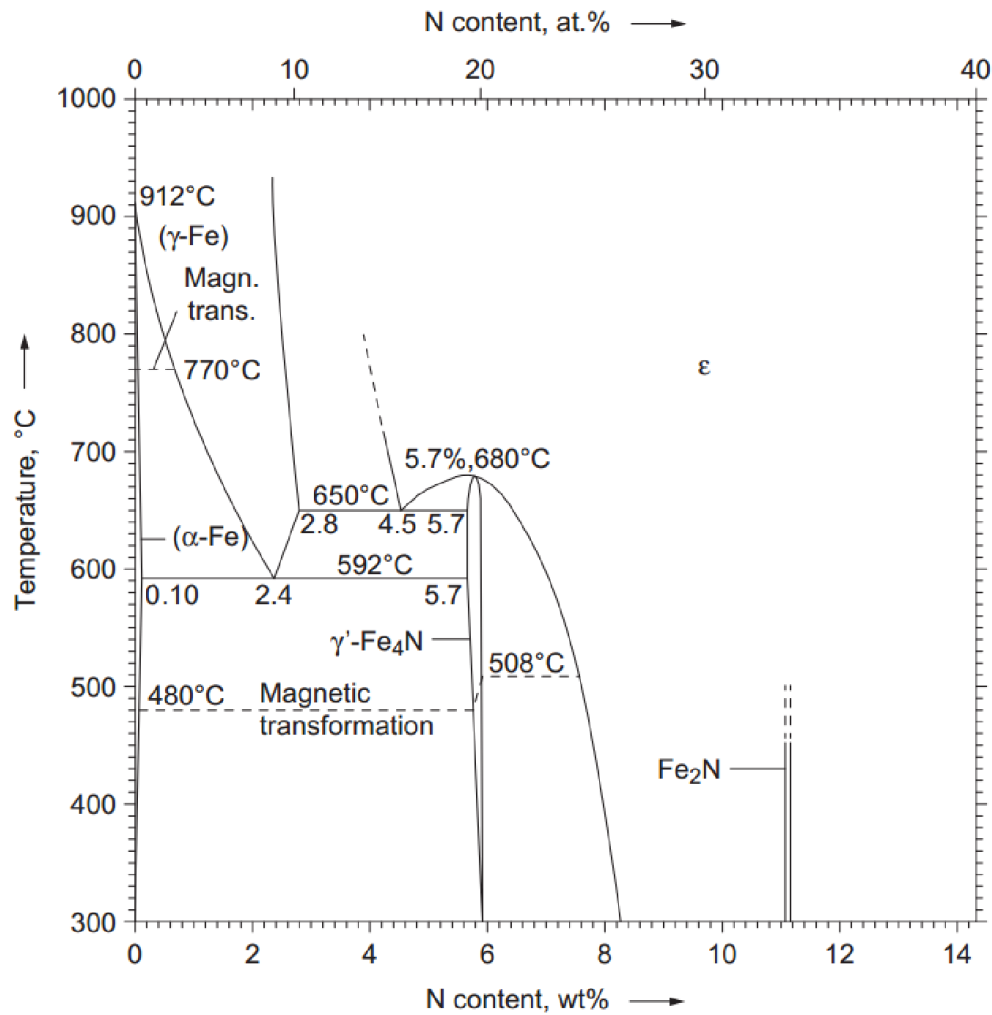


Figura 6. Diagrama de equilibrio Fe-N. [George E. Tottem, 2006].

Se pueden observar las siguientes fases:

a) La *fase α* tiene la estructura cúbica de cuerpo centrado del Fe α (se la denomina α ferrita). Puede mantener en solución a 590° C alrededor de 0,1 % de nitrógeno; esta solubilidad descende al disminuir la temperatura para ser de sólo 0,001 % a 20°C [79].

b) La *fase γ* es cúbica centrada en las caras, los átomos de nitrógeno se introducen intersticialmente entre los de hierro- γ . Es una red semejante a la austenita, que se encuentra a temperaturas superiores a 590° C, el contenido máximo de nitrógeno es 2,8% a 650°C. Para una composición del 2,4% de nitrógeno existe un eutectoide (braunita), que comunica gran fragilidad a la capa nitrurada. Este constituyente tiene una estructura laminar, similar a la perlita, constituida por las fases γ' y α [68, 80].

c) La *fase γ'* también tiene una red cúbica centrada en las caras con los átomos de nitrógeno en sus intersticios. Es una fase intermedia con un contenido en nitrógeno entre el 5,7 y el 6,1% que correspondería a la fórmula estequiométrica Fe₄N (*roaldita*) [81-82]. Este nitruro es frágil y se forma por precipitación de enfriamientos muy lentos o revenidos a 300°C, distinguiéndose metalográficamente en la zona de difusión por las clásicas agujas de nitruros. La cantidad de precipitados de Fe₄N es mayor en los procesos de nitruración en sales que en nitruración gaseosa.

d) La *fase ε* es hexagonal en la que el nitrógeno también ocupa posiciones intersticiales. Es una solución sólida de composición variable comprendida entre el 5,15 y el 11% de nitrógeno. Se suele formular como Fe_xN, y dependiendo del valor de x se pueden tener dos nitruros: Fe₂N o Fe₃N [68, 83].

El máximo contenido de nitrógeno en esta fase (11% de N), correspondería a la fórmula estequiométrica Fe₂N que tiene una estructura ortorrómbica como consecuencia de la disposición de los átomos de N en posiciones octaédricas. Esta fase se llama ζ -Fe₂N. Este nitruro tiene gran fragilidad y es el principal constituyente de la *capa blanca* que puede formarse en la nitruración gaseosa [84]. No está presente en la nitruración de sales, debido a que el nitrógeno que se difunde en el acero después de la descomposición de los cianatos no alcanza porcentajes tan

elevados para formar dicha fase.

El nitruro Fe_3N tiene estructura hexagonal compacta y posee menor contenido en nitrógeno que el anterior, lo que da lugar a que la expansión de la red cristalina sea menor que en el Fe_2N . Su temperatura Curie (535 K) es considerablemente mayor que la del Fe_2N (9K) [85].

La nitruración se realiza sobre material previamente templado y revenido a una temperatura superior a la empleada en la nitruración; las piezas deben encontrarse en las dimensiones finales, ya que después del nitrurado no debe realizarse ninguna operación de mecanizado, sólo un pulido, porque se reduciría la capa de compuestos formados.

2.3.1.1 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN

La presencia de los elementos de aleación y del carbono no cambia la cinética de formación de la capa nitrurada. Además de la formación de los nitruros de hierro antes descritos, se forman al mismo tiempo los nitruros de los elementos de adición CrN , MoN , AlN , así como los carbonitruros del tipo $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{N})$ [25, 68]. La alta dureza se debe más a los nitruros de los elementos de aleación que a los del Fe. De los elementos de aleación comúnmente usados en los aceros comerciales, el aluminio, cromo, vanadio, wolframio y molibdeno son beneficiosos en el proceso de nitruración porque forman nitruros que son estables a las temperaturas de nitruración.

Puesto que a temperaturas adecuadas todos los aceros son capaces de formar nitruros en presencia de nitrógeno naciente, los resultados de nitruración son más favorables en los aceros que contienen uno o más de los elementos de aleación susceptibles de formar de nitruros. El aluminio es el formador de nitruros más fuerte de los elementos comunes de aleación. El aluminio presente en los aceros (0,85 a 1,50 % Al) proporciona los mejores resultados de nitruración en términos de contenido total de aleaciones [68-69]. El contenido de cromo en los aceros puede

aproximarse a estos resultados si su contenido es lo suficientemente elevado.

A) Carbono.

No conviene utilizar aceros con alto contenido de carbono porque se forma una capa extremadamente quebradiza o frágil que se desprende fácilmente y el incremento de dureza en la zona de difusión es pequeño [86].

La presencia de carbono no influye en la dureza, ni en la profundidad de la capa nitrurada. Sin embargo, influye en las características mecánicas que se quieren obtener en el núcleo.

Hay que evitar en las piezas descarburaciones superficiales, eliminando por mecanizado las que hubiera antes de la nitruración porque en las zonas donde el porcentaje de carbono es muy bajo, se forman capas con nitruros de hierro que son muy frágiles y pueden ocasionar el desprendimiento de las capas superficiales.

B) Molibdeno.

El molibdeno aumenta la dureza de la capa exterior, mejora la tenacidad del núcleo y evita la fragilidad de Krupp, que suelen presentar los aceros sin este elemento al permanecer durante mucho tiempo a temperaturas de 580°C. Este es el caso de los aceros que hayan sido previamente templados y revenidos.

C) Aluminio.

El aluminio se usa como desoxidante y afinador de grano en el proceso de fabricación del acero. Estrecha la región gamma, por lo que los aceros con contenido en aluminio superior al 1% son ferríticos, si el contenido de carbono es pequeño. Inhibe el crecimiento del grano.

El aluminio incrementa la resistencia a la oxidación a altas temperaturas en los aceros. Por su alta tendencia a la formación de nitruros, se adiciona en

proporciones de hasta el 1,3% a los aceros de nitruración. Este elemento de aleación es el más importante cuando se quieren obtener las máximas durezas, pero debe ir acompañado de otros elementos para evitar que las capas nitruradas resulten demasiado frágiles.

D) Cromo.

El cromo es un fuerte formador de carburos y estrecha la región gamma. Cuando se añade para incrementar la resistencia a la corrosión, se debe disolver totalmente en la matriz y no debe formar carburo alguno. El cromo disminuye en proporción importante, la velocidad crítica de enfriamiento para el temple, por lo que los aceros con contenidos superiores al 12% de Cr, templean incluso por enfriamiento al aire. Este elemento, incrementa la resistencia a la tracción, el límite elástico, la resistencia mecánica en caliente, la dureza, la templabilidad, la resistencia a la fatiga, la resistencia al desgaste, la resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la corrosión. El cromo favorece la formación de nitruros, aumentando la dureza de la capa nitrurada, por lo que es un elemento común en los aceros para nitruración.

E) Nitrógeno.

El nitrógeno incrementa la resistencia a la tracción, el límite elástico, la resistencia mecánica en caliente, la dureza, la templabilidad, la resistencia al desgaste, la fragilidad, la tendencia a la segregación, la sensibilidad al envejecimiento y a la corrosión.

F) Vanadio. El vanadio promueve la formación de estructura de grano fino en aceros tratados térmicamente, incrementando la resistencia y la tenacidad además de tener un aumento significativo en la templabilidad.

El vanadio también aumenta la dureza a altas temperaturas del acero. Se utiliza en cantidades entre 0,15 y 1% conjuntamente con Cr, W, etc.

Aumenta la resistencia al desgaste y disminuye la tenacidad. Incrementa la profundidad de nitruración y el espesor de capas duras.

2.3.1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE NITRURACIÓN

Puede hacerse la siguiente clasificación de los tipos de nitruración:

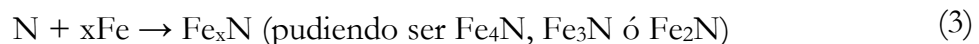
A) Nitruración Gaseosa:

La nitruración gaseosa se realiza en hornos de atmósfera controlada en los que la pieza se lleva a temperaturas comprendidas entre 500° y 570 °C en presencia de amoníaco que se disocia para dar nitrógeno [69, 87, 88]. Este proceso se basa en la afinidad que tienen los elementos de aleación del acero por el nitrógeno procedente de esta disociación. La nitruración gaseosa se produce en 3 etapas:

- 1) Disociación térmica del amoníaco:

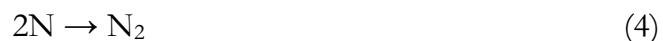


- 2) Absorción del N por el Fe_α para formar primeramente solución sólida y después nitruro de hierro (Fe_4N).



- 3) Difusión del nitrógeno hacia el interior del acero.

El nitrógeno no absorbido inmediatamente pasa al estado molecular y ya no actúa como agente nitrurante:



Por eso es necesario enviar a través del horno una corriente adecuada de NH_3 para garantizar un grado de disociación correcto, cuyo equilibrio depende del producto a nitrurar. Si el grado de disociación del amoníaco es muy alto, la absorción del nitrógeno por el metal se frena [89]. Este hecho sólo puede explicarse admitiendo que existe entonces demasiado nitrógeno que es absorbido por los microporos del acero, de ahí que debe mantenerse el grado de disociación de 18 a 25% en la nitruración a 500°C y de 25 a 40% en la nitruración a 550°C.

B) Nitruración en baño de sales:

La nitruración en baño de sales se realiza sumergiendo las piezas en un baño de sales que contiene cianuros alcalinos y cianatos a una temperatura comprendida entre 520 y 580°C. Generalmente el baño tiene en su comienzo aproximadamente 60% de NaCN y 40 % de KCN, mezcla que funde a 500° C. Para conseguir una buena nitruración es necesario que se produzca un alto grado de oxidación de los cianuros a cianatos durante varios días. Esto se debe a que el proceso sólo empieza a dar buenos resultados cuando se forma suficiente proporción de cianatos. Actualmente, los cianatos se añaden a la mezcla de sales antes del comienzo de la nitruración.

En los baños de sales se pueden nitrurar también aceros no aleados, mientras que la nitruración gaseosa exige incondicionalmente el empleo de aceros de nitruración. En los aceros no aleados o de baja aleación no se produce un aumento notable de la dureza después de la nitruración, por lo que se ha conocido este proceso con el nombre de "nitruración blanda".

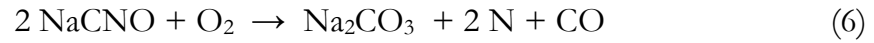
Durante este tratamiento, el material absorbe carbono y nitrógeno del baño. Dadas las bajas temperaturas a las que se opera, la carburación es muy pequeña, produciéndose fundamentalmente la nitruración. Así, se forma una capa cuya composición química es del orden de un 25% de carburos y de un 75% de nitruros de hierro.

A continuación se describen las reacciones que tienen lugar en el baño de nitruración [90]:

a) Transformación lenta de los cianuros a cianatos en presencia de oxígeno entre 520 y 580°C:



Los cianatos de sodio o potasio formados pueden formar carbonato sódico por oxidación posterior:



ó por descomposición térmica:

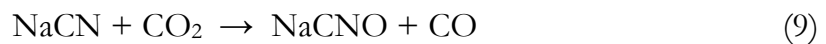


El nitrógeno en estado naciente producido en las reacciones (6) y (7) se difunde muy fácilmente a través de la superficie de la pieza y forma nitruros con el hierro o con los elementos aleantes.

De acuerdo con el equilibrio de Boudouard se forma dióxido de carbono a partir del monóxido:



A la temperatura del proceso este equilibrio se halla desplazado hacia la derecha. El CO_2 formado reacciona a su vez con el cianuro para formar cianatos de sodio o de potasio.



Los temores de que, como resultado de las reacciones anteriores, se produjese una descomposición rápida del baño, con pérdida de su poder nitrurante, no se cumplen, porque en el intervalo de trabajo, con contenidos de KCNO entre 25% y 35% son suficientemente estables. Sin embargo la descomposición puede ser intensa si se produce un fuerte sobrecalentamiento del baño [69].

C) Nitruración por plasma (o iónica):

La nitruración por plasma o iónica, es un tratamiento termoquímico que consiste en incorporar nitrógeno en la superficie del acero por bombardeo iónico a presión muy baja [91-93]. Se puede considerar una variante de la nitruración gaseosa dirigida a aumentar la velocidad de difusión del nitrógeno y reducir el tiempo de tratamiento

con un menor consumo energético y un mejor control de la microestructura de la capa nitrurada.

El reactor consiste en una cámara de acero inoxidable en la cual se coloca el material a nitrurar en el cátodo o polo negativo de un circuito de corriente eléctrica pulsada. Posteriormente, se reduce drásticamente la presión (hasta 3-10 mbar de presión absoluta) mediante una bomba de vacío y se introduce a través de una válvula el gas nitrurante o mezcla de gases (N_2 , H_2 , Ar) a una presión de entre 0,1 y 1 kPa. Se aumenta la temperatura a 350-580°C y se realiza la descarga eléctrica. El tiempo de duración de la operación puede estar entre media hora y diez horas. Por medio de las descargas eléctricas se produce la ionización del gas introducido convirtiéndose en plasma. Los iones positivos se dirigen al cátodo, donde está el material, e impactan contra él produciéndose, de esta manera, el enriquecimiento superficial en nitrógeno.

2.3.1.3 ESTRUCTURA DE CAPA NITRURADA

La zona enriquecida en nitrógeno se puede dividir en dos zonas:

- **Zona de compuestos.** Es la parte más superficial y más enriquecida en nitrógeno. Se caracteriza por la formación de las fases ϵ y γ' descritas anteriormente. La fase ϵ precipita cerca de la superficie, mientras que la fase γ' se encuentra adyacente a la zona de difusión. En esta zona el material adquiere una mayor resistencia a la corrosión y al desgaste. Su grosor puede llegar a alcanzar valores de hasta 50 μm .
- **Zona de difusión.** Se caracteriza por la presencia de nitrógeno disuelto intersticialmente y carburos de elementos de aleación (aluminio, cromo, etc.). Esta zona confiere al metal mayor resistencia a la fatiga.

Una vez más el espesor de la capa de compuestos vendrá determinada por el tiempo, la temperatura, la composición química del acero y la composición del gas de proceso. El espesor de la capa de compuestos, generalmente se considera

aproximadamente del orden del 10% del espesor total de la capa de difusión (dependiendo de la composición química del acero y las proporciones de los gases de proceso) y es mayor en los aceros al carbono que en los aceros de aleación y aceros convencionales de nitruración, que contienen elementos formadores de nitruros [94].

Fase épsilon (ϵ).

La fase epsilon (ϵ) está fuertemente influenciada por la presencia de carbono en el acero, y si el carbono está presente en el gas. Una capa de compuestos en la que predomina la fase épsilon, creará una superficie con buen comportamiento frente al desgaste, pero no tendrá resistencia al impacto. Para crear una capa en la que la fase predominante sea la fase épsilon, puede lograrse simplemente elevando la temperatura del proceso a 570°C y con la adición de gas metano.

Fase gamma prima (γ').

La fase gamma prima (γ') proporciona buena resistencia al impacto sin que se produzca la fractura de la superficie, siempre y cuando la capa de compuestos no sea demasiado gruesa. Para lograr esto, bastaría simplemente con mantener una temperatura de proceso de 500°C y reducir el potencial de nitruración del gas de proceso.

Capa de difusión.

El endurecimiento de la zona de difusión está relacionado con la presencia de elementos de aleación que tienen afinidad por el nitrógeno y que son en su totalidad, los mismos elementos formadores también de carburos (Cr, Mo, V, Al, etc).

En toda capa nitrurada hay que evitar la formación de nitruros de cierto grosor, concentrados normalmente en la zona de difusión y, especialmente, paralelos a la

superficie nitrurada y perpendiculares al flujo de difusión. Son los llamados *cabellos de ángel* (Figura 7). Tales nitruros son muy peligrosos, y suponen un posible riesgo de desconchamiento de la capa nitrurada durante el servicio. El control del potencial de nitrógeno puede evitar este fenómeno de hipernitruración.

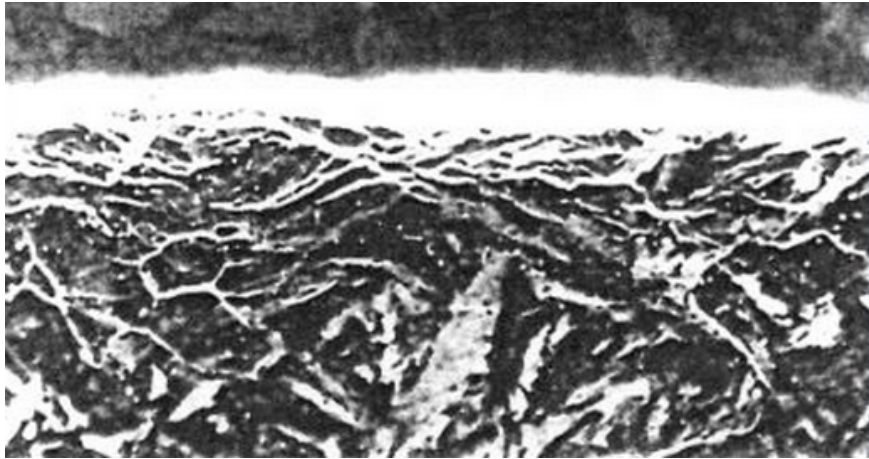


Figura 7. *Cabellos de ángel. Precipitados de carburos y nitrocarburos de gran tamaño que se forman en la zona de difusión de la capa nitrurada, y paralelos a ella (X 1000). [TRATERPress 42, Septiembre 2014].*

La formación de la capa nitrurada total viene determinada por el tiempo, temperatura, y composición del gas. La profundidad está determinada por la velocidad de difusión de nitrógeno en la superficie de acero. Harris [95], del Instituto de Tecnología de Massachusetts, llegó a la conclusión de que en cualquier proceso de tratamiento superficial, la velocidad de difusión venía determinada por la raíz cuadrada del tiempo, multiplicado por un factor de temperatura (Ver Tabla 1).

The Harris Formula Factors Based on a Simple Nitriding Steel

Temperature		Temperature Factor
°C	°F	
460	865	0.00221
470	875	0.00233
475	885	0.00259
480	900	0.00289
500	930	0.0030
510	950	0.0033
515	960	0.0035
525	975	0.0037
540	1000	0.0038

The above values are suggested factors only.

Tabla 1. Factores de la Fórmula de Harris basado en un acero típico de nitruración. [George E. Tottem, 2006].

Hay que señalar que los valores anteriores se refieren únicamente a un acero típico de nitruración. No debe interpretarse que la tabla es aplicable para todos los aceros. Esta tabla es sólo una guía y no una referencia. A medida que aumentan los elementos de aleación en los aceros, la velocidad de difusión del nitrógeno se ve retardada.

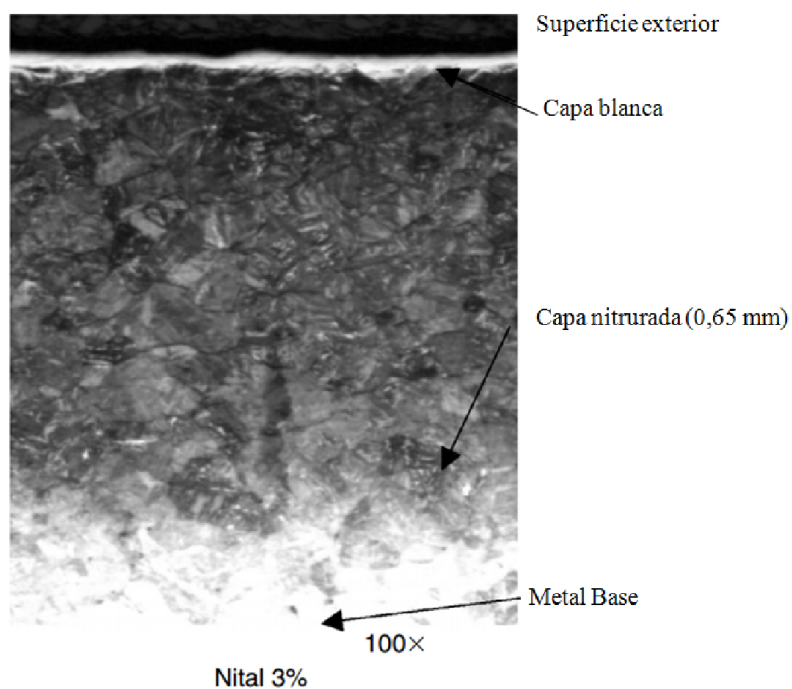


Figura 8. Micrografía de nitruración por plasma. [George E. Tottem, 2006].

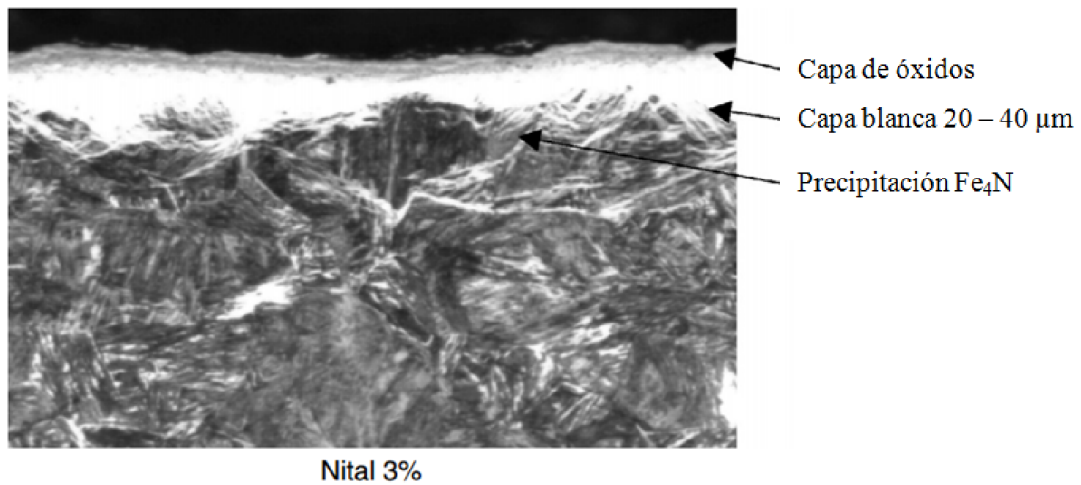


Figura 9. Ampliación de la Figura 8. [George E. Tottem, 2006].

2.3.2 NITROCARBURACIÓN FERRÍTICA

La nitrocarburation ferrítica (FNC) es un proceso termoquímico difusional de baja temperatura que tiene lugar en la región de ferrita del diagrama de equilibrio hierro-carbono en un intervalo de temperatura comprendido entre 367 y 600°C. El objetivo del proceso es formar tanto carburos como nitruros en la superficie del acero.

El proceso se aplica generalmente a los aceros de bajo contenido en carbono y de baja aleación para mejorar las características de la superficie en términos de dureza y resistencia a la corrosión. Además de esto, mediante la oxidación deliberada de la superficie del acero se produce una barrera de óxido superficial que proporciona una mayor resistencia a la corrosión.

El nitrógeno es soluble en hierro a partir de 315°C, mientras que el carbono lo es a temperaturas superiores a 370°C. Los elementos difundidos, formarán una capa superficial de compuestos en el acero, que proporcionan buena resistencia al desgaste y a la fatiga en la superficie del acero, además de resistencia a la corrosión. Por debajo de esta capa de compuestos, se encuentra una solución sólida de

nitrógeno difundido en una capa de difusión. En otras palabras, la formación de la capa de nitrocarburation, es muy similar a la de la nitruración.

Este proceso tuvo sus orígenes a finales de la década de 1940, como un proceso que utilizaba sales de cianuro, que tuvo su aplicación en componentes de automoción sometidos a alta velocidad tales como engranajes, levas, cigüeñales y válvulas [96]. Se utilizó principalmente como un tratamiento contra el rayado. Durante la década de 1950, se llevaron a cabo trabajos de investigación en el Reino Unido, basados en métodos de nitrocarburation ferrítica gaseosa (FNC) [69].

En la Figura 10, se indican varios nombres comerciales de los diferentes procesos de nitrocarburation ferrítica gaseosa, en baño de sales y por plasma (iónica).

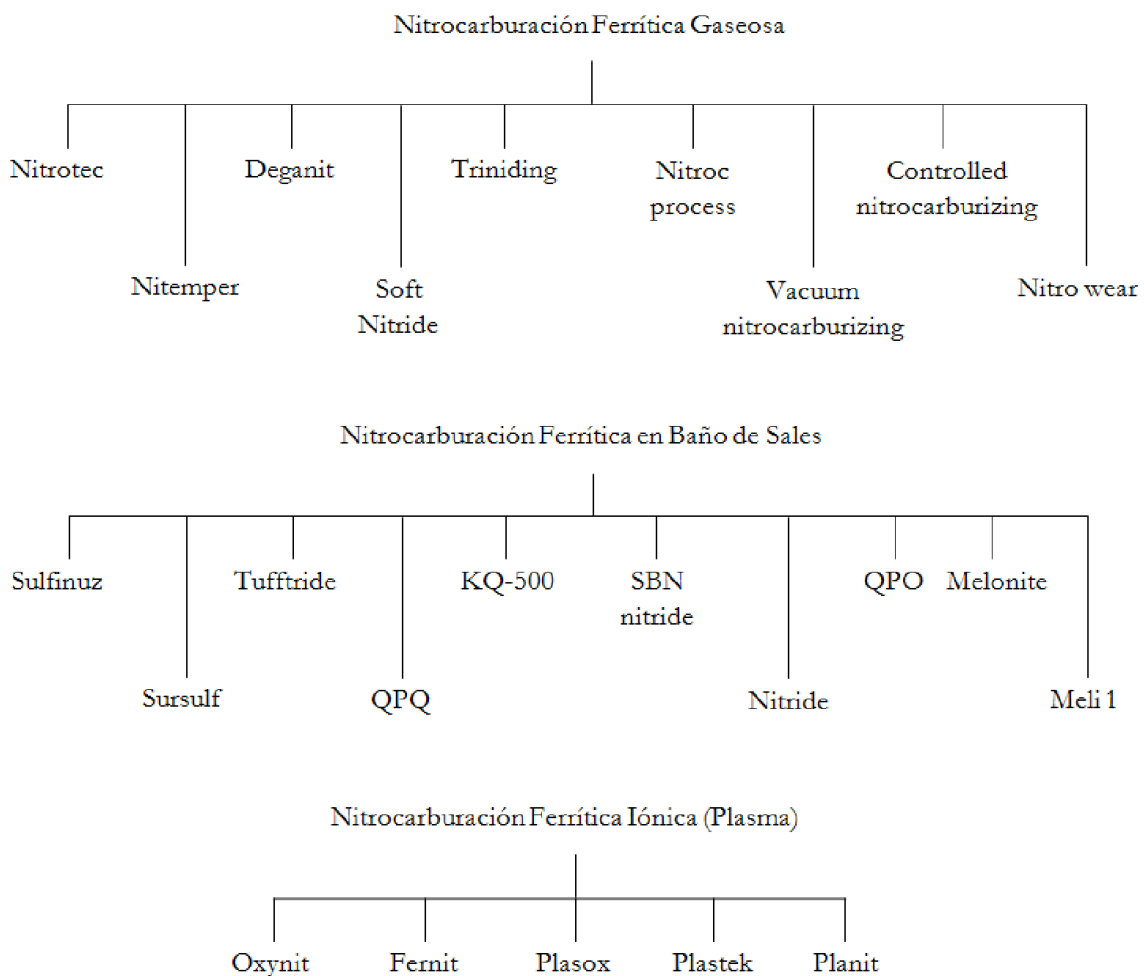


Figura 10. Nombres comerciales de los procesos de nitrocarburation ferrítica.

2.3.2.1 FORMACIÓN DE LA CAPA

La capa que se forma, está constituida por la difusión de nitrógeno y carbono en solución sólida en el rango de temperaturas mencionado con anterioridad, que produce la capa superficial de nitruros y carbonitruros. En los casos de nitrocarburoción gaseosa y por plasma, debido a que no hay suficiente carbono en los aceros al carbono y de baja aleación, es necesario añadir un gas portador de carbono al sistema de control de flujo del gas. Este gas puede ser metano, propano o acetileno [97]. La elección dependerá de la disponibilidad del gas y de la capacidad de controlar la liberación de carbono en la cámara del proceso. La capa superficial, al igual que en el proceso de nitruración, se conoce como capa de compuestos, la cual incluye la capa de óxidos y la capa blanca o de combinación. Esta última está constituida por las mismas fases que se obtienen en la nitruración, es decir, fase épsilon (Fe_{2-3}N), fase gamma prima (Fe_4N) y la presencia de carbonitruros. El equilibrio de las dos fases vendrá determinado por el contenido de carbono del acero y la presencia de elementos formadores de nitruros sobre la superficie del acero [98-99]. Del mismo modo, también está influenciada por la composición de la atmósfera del proceso.

2.3.2.2 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE NITROCARBURACIÓN FERRÍTICA

Básicamente, se distingue la siguiente clasificación de métodos de nitrocarburoción ferrítica:

- Nitrocarburoción ferrítica en baño de sales.
- Nitrocarburoción ferrítica gaseosa.
- Nitrocarburoción ferrítica por plasma o iónica.

A) Nitrocarburation ferrítica en baño de sales

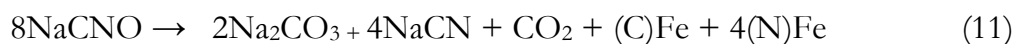
La nitrocarburation ferrítica en baño de sales, fue probablemente el primer método desarrollado técnicamente [69]. El principio del proceso en baño de sales se basa en la descomposición de cianuro a cianato a una temperatura de proceso del orden de 560°C, con un tiempo de mantenimiento en el baño de las piezas a tratar de aproximadamente 2 a 3 horas a dicha temperatura [100-101].

Probablemente, el primer proceso de nitrocarburation en baño de sales ha sido desarrollado por Imperial Chemical Industries (ICI) en Inglaterra y era conocido como el proceso Sulfinuz [102]. Fue seguido de cerca por el proceso Degussa, desarrollado en Alemania y fue conocido como TUFFTRIDE [102]. La reacción química que tiene lugar es la siguiente:



Esta reacción es promovida por la introducción de aire en el de baño cuando las sales están fundidas. El volumen de aire necesario para activar la transformación del cianuro a cianato dependerá en gran medida el volumen de sales fundidas en el baño, en relación con el área de superficie tratada, y en relación con la frecuencia de uso del baño. Será necesario analizar el porcentaje de descomposición del baño mediante análisis químico.

La superficie del acero actuará como catalizador y contribuirá a la descomposición del cianato. Esto significa que tanto el carbono como el nitrógeno estarán disponibles para su difusión en la superficie del acero, de acuerdo con la siguiente reacción:



La superficie del acero tratado comenzará a formar una capa de compuestos ricos en carbono y nitrógeno. La capa de compuestos predominante será de nitruros de la fase épsilon, y el espesor dependerá del material tratado y del tiempo de ciclo del

proceso.

Debido a la toxicidad del baño de sales base cianuros, se han desarrollado baños con bajos contenidos de cianuro, reduciéndose de esta manera el contenido de estas sustancias en los residuos generados en la nitrocarburación [103-104].

Además de esta innovación, se desarrolló un tratamiento adicional de la superficie: la postoxidación. De esta manera se conseguía un proceso en el que se obtenía un alto grado de dureza superficial del acero tratado y una superficie resistente a la corrosión y con acabado estético [105].

B) Nitrocarburación ferrítica gaseosa

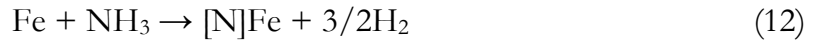
Este proceso fue patentado por la empresa británica Joseph Lucas Ltd [106]. Utiliza esencialmente una mezcla gaseosa, que se compone de:

- Amoníaco.
- Hidrocarburos gaseosos como el metano o propano.
- Los gases generados endotérmicamente.

El tratamiento se llevó a cabo inicialmente utilizando presiones por debajo de la atmosférica. El tratamiento se llevaba a cabo a una temperatura aproximada de 570°C. El resultado es que, metalúrgicamente se produce una capa de compuestos rica en fase épsilon en la superficie, con presencia de porosidad.

Posteriormente se introdujo en el proceso el purgado de la cámara de gas con nitrógeno, seguido de la introducción controlada de oxígeno. El objeto de la introducción de oxígeno es crear deliberadamente una capa de óxido superficial en el acero. Esta capa de óxido actúa como una barrera que da resistencia a la corrosión a la superficie.

La descomposición gaseosa del amoníaco se puede expresar según la siguiente ecuación:



Esto significa que el nitrógeno activo [N] comenzará a difundirse en la superficie de acero y se saturará con la fase épsilon después de la nucleación de la zona de compuestos:



Fue entonces cuando se descubrió que los gases generados endotérmicamente podían emplearse como fuente de carbono adicional al amoníaco. Bell describió la reacción de descomposición según la ecuación:



Esta reacción controlará el carbono de la atmósfera utilizada necesario para la formación de la fase épsilon en la capa de compuestos de la estructura formada.

C) Nitrocarburation ferrítica asistida por plasma

La nitrocarburation ferrítica asistida por plasma ha sido aceptada por la industria metalúrgica como un proceso probado y fiable [107-110]. Este proceso utiliza tanto gases moleculares inorgánicos como hidrocarburos y puede ir acompañado de una etapa de postoxidación, haciéndolo tan versátil como la nitrocarburation en baño de sales. Esta técnica fue inventada por Wehneldt y Berghause en 1932 [111], pero no llegó a ser comercialmente viable hasta entrada la década de los setenta del siglo pasado. Este proceso se basa en la descomposición de un gas por una descarga eléctrica con objeto de introducir nitrógeno naciente en la superficie del acero y su posterior difusión en las capas inmediatas a la superficie. El plasma se genera en vacío utilizando una alta diferencia de potencial para acelerar los iones nitrógeno que bombardean la superficie de la aleación a nitrocarburar.

Las ventajas de nitruración iónica incluyen la utilización de bajas temperaturas y

tiempos de operación cortos. Debido al bombardeo de los cationes sobre el metal, la capa protectora de óxido, presente en la superficie de los aceros inoxidables aluminio o aleaciones de titanio, se elimina, de manera que el nitrógeno se puede introducir en la capa sub-superficial del material.

Los gases utilizados en la nitrocarburación por plasma suelen ser nitrógeno, metano, propano o dióxido de carbono [112-114]. Debido a los rangos de temperatura de proceso relativamente bajos (420°C a 580°C) y al enfriamiento suave en el horno, la distorsión de las piezas durante el tratamiento se minimiza. Así, pueden tratarse piezas de acero inoxidable a temperaturas moderadas, del orden de 420°C, sin que se produzca precipitación de nitruros de cromo, manteniéndose la resistencia a la corrosión de estos aceros [115].

2.3.3 NITROCARBURACIÓN AUSTENÍTICA

La nitrocarburación austenítica es un proceso termoquímico difusional que tiene lugar en un rango de temperaturas cercanas a la del eutectoide del diagrama Fe-C, es decir a temperaturas próximas a los 700 °C [116]. La nitrocarburación austenítica es una variante del proceso de nitrocarburación que utiliza temperaturas más elevadas que el proceso de nitrocarburación ferrítica.

La aplicación de este proceso no está tan extendida como el de nitrocarburación ferrítica. No obstante, presenta algunas propiedades interesantes, como puede ser la mejora de la resistencia a la corrosión, y que el material puede soportar cargas más elevadas en la superficie debido al mayor incremento de profundidad de capa que se obtiene con este proceso. Por el contrario, las temperaturas más altas presentan un mayor riesgo de distorsiones durante el tratamiento térmico.

La nitrocarburación austenítica de aceros al carbono y aceros de baja aleación difiere de la nitrocarburación ferrítica en que tiene lugar a temperaturas superiores (entre 670 y 820°C), lo cual ocasiona que parte de la matriz se transforme en austenita debido al enriquecimiento de nitrógeno [117]. La capa que se forma en el proceso de

nitrocarburación austenítica, está constituida por 4 regiones:

- Capa de compuestos. Al igual que sucede en la nitrocarburación ferrítica, se forma una capa superficial de compuestos constituida por fase épsilon y por fase gamma prima.
- Región austenítica. A continuación de la capa de compuestos, se forma una región de austenita enriquecida con nitrógeno y carbono.
- Zona de difusión. Por debajo de la región austenítica, se encuentra la zona de difusión.
- Metal base. A continuación de la zona de difusión, se encuentra el metal base.

En el caso de que se realice el tratamiento de post-oxidación, es de esperar la formación de una capa de óxidos en la parte superior de la capa de compuestos. Los espesores que se obtienen tanto en la capa de compuestos como en la zona de difusión en el proceso de nitrocarburación austenítica, son superiores en comparación a los que se obtienen mediante el proceso de nitrocarburación ferrítica [118, 119]. Esto se debe a que, tanto el nitrógeno como el carbono, tienen mayor solubilidad en la austenita que en la ferrita y a que la velocidad de difusión se ve incrementada con el aumento de temperatura. Otro de los motivos por los que se obtienen mayores espesores de la capa de compuestos se debe a que la formación de la fase épsilon se favorece con el aumento de temperatura. En estas circunstancias la fase épsilon se forma con mayor rapidez que la gamma prima [120]. La porosidad también aumenta a medida que lo hace la temperatura. Una mayor profundidad de las capas antes mencionadas trae consigo una mayor capacidad para soportar cargas en la superficie por del material.

Los aceros inoxidable austeníticos, como los aceros AISI 321 y AISI 347, ya tienen estructura austenítica a temperatura ambiente, por lo que, en principio, una nitrocarburación a altas temperaturas podría no tener sentido. Sin embargo, en la literatura existente la nitrocarburación de estos aceros se lleva a cabo a temperaturas

comprendidas entre 400 y 600°C [121]. Esto se debe a que es necesario que el carbono y el nitrógeno se difundan eficazmente a través de la matriz austenítica, y eso sólo se consigue a dichas temperaturas. Sin embargo, hay que tener en cuenta que al aumentar la temperatura la solubilidad de estos dos elementos en el acero aumenta, por lo que se necesita un mayor tiempo de tratamiento para conseguir la capa de compuestos. Por otra parte, los aceros inoxidable tienen de manera natural en su superficie una capa de óxido de cromo que actúa de barrera a la difusión de elementos intersticiales. Además, la existencia de otros elementos de aleación, en especial los alfégenos, también pueden disminuir de manera considerable la cinética de penetración de nitrógeno y carbono. El aumento de la concentración de nitrógeno y carbono puede llevar consigo la expansión de la red cúbica en las caras de la austenita dando lugar a los que se llama austenita expandida o fase S. Debido a esto, se obtiene una distorsión de la red cristalina que conlleva un aumento de la dureza con respecto a la austenita original, por lo tanto, se tendría una mayor resistencia al desgaste. De hecho, las tensiones de contracción que se generan en esta parte del acero debidas a la aparición de la fase S tienden a cerrar las microgrietas que se pudieran formar durante el desgaste. Un posterior enriquecimiento en nitrógeno y carbono de la fase S da lugar a la aparición de los nitruros y carbonitruros de hierro y cromo como los mencionados anteriormente [100].

2.3.4 TENIFER®QPQ

La nitrocarburation en baño de sales TENIFER®QPQ es un proceso que ha venido siendo utilizado por una gran variedad de industrias por todo el mundo durante muchas décadas [122]. Se utiliza para mejorar la resistencia al desgaste, a la corrosión y a la fatiga de piezas de acero, fundición y materiales sinterizados [123-124]. En muchos casos el proceso TENIFER®QPQ se emplea como alternativa a tratamientos superficiales tales como el cromado duro, o cementación, con propiedades equivalentes o mejores además de una mayor economía. La resistencia a la corrosión se ve mejorada considerablemente tratando la zona de compuestos,

formados durante la nitrocarburación, mediante una oxidación en sales fundidas. Si las piezas tratadas mediante el proceso TENIFER®QPQ van a trabajar junto a materiales blandos, es necesario reducir la rugosidad superficial hasta el nivel requerido, mediante un lapeado, pulido, chorreado con perlas de vidrio, pulido vibratorio u otros métodos. La reinmersión en el baño de sales de oxidación después del pulido mecánico, da a los aceros no aleados y poco aleados una superficie azul oscura brillante, con una resistencia a la corrosión muy superior en muchos casos a la conseguida por galvanización o procesos químicos como el pavonado o la anodización [125-128].

En la Figura 11 se muestra un ejemplo de una pieza con el tratamiento de TENIFER®QPQ.



Figura 11. Aspecto de una pieza con el tratamiento TENIFER®QPQ.

El proceso TENIFER®QPQ es de sencilla realización. Como es usual en los tratamientos en baños de sales, las piezas deben ser previamente precalentadas con aire a una temperatura entre 380 y 420°C. A continuación se realiza la nitrocarburación, el tratamiento TENIFER®QPQ generalmente entre 30 y 120 minutos a 580°C (Baño TF1®). Seguidamente las piezas se introducen en el baño

oxidante (AB1®) hasta que alcanzan la temperatura del baño, (de 350 a 420°C), durante 10 – 15 minutos. A continuación se introducen en un baño de lavado y aclarado.

Si después de la nitrocarburation la superficie de las piezas es demasiado rugosa para ciertas aplicaciones, puede hacerse un pulido mecánico. Sin embargo, esto origina una reducción en la resistencia a la corrosión conseguida con el baño de nitrocarburation y la posterior oxidación en el baño de enfriamiento. Por ello es necesario un nuevo tratamiento de oxidación (AB1®) después del pulido mecánico. Este último paso completa la secuencia de lo que en la actualidad se conoce como el proceso de TENIFER®QPQ. En la Figura 12 se muestra la secuencia completa del proceso.

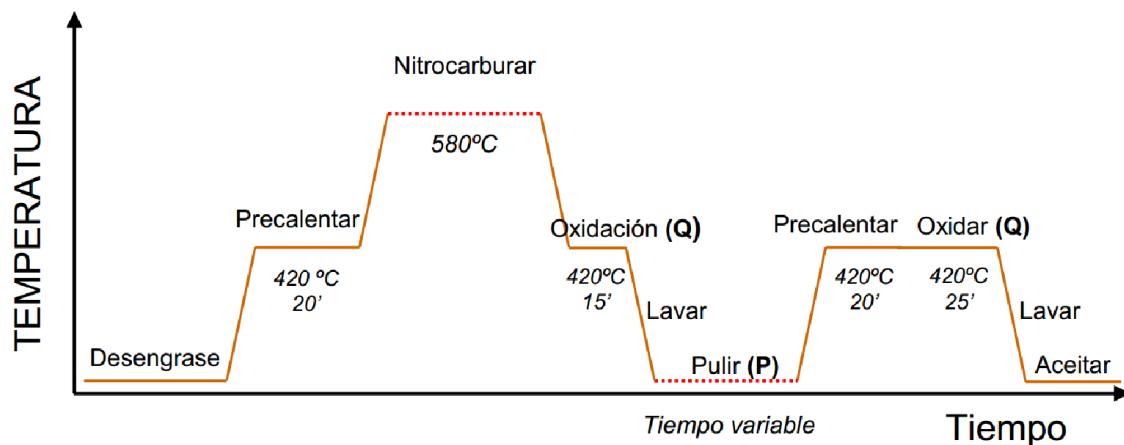


Figura 12. Etapas del TENIFER® QPQ.

En la Figura 13, se representa esquemáticamente el diagrama de una instalación tipo de nitruración en baño de sales TENIFER®QPQ.

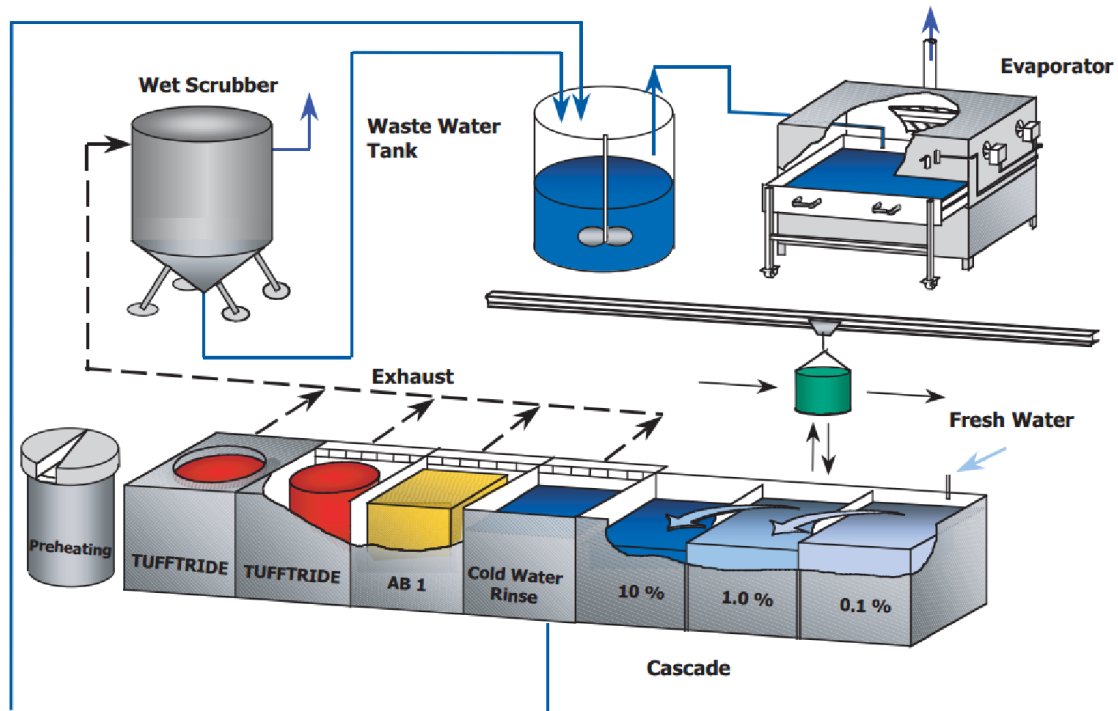


Figura 13. Diagrama esquemático de una instalación tipo de TENIFER®QPQ. [Durferrit GmbH, 2009].

Para operar con un baño de sales TENIFER®QPQ, se requieren los siguientes productos:

- Durferrit TF1® para compensar las pérdidas por arrastre. Es una sal de relleno libre de cianuro para tratamiento de materiales ferrosos. Para uso únicamente con regenerador REG1®.
- Durferrit REG1®. Es un regenerador no tóxico para el baño TF1®.
- Durferrit AB1®. Es una sal oxidante para enfriamiento de componentes tratados con TF1®.

Las sustancias utilizadas para fabricar estos productos no contienen constituyentes clasificados como tóxicos o muy tóxicos, por lo cual no se ven regulados por las estrictas regulaciones de almacenamiento. Otra gran ventaja del proceso, es que el

baño de regeneración REG1® tampoco es tóxico. A partir del cálculo de las cantidades exactas que hay que añadir, se originan los compuestos que forman la nitruración en el baño de sales.

La masa de sales fundidas se compone principalmente de cianatos alcalinos (cianato de sodio y cianato de potasio) y carbonato alcalino. Se opera en un crisol fabricado de un material especial, y está equipado con un dispositivo de aireación. Durante el proceso de nitrocarburoación tiene lugar una reacción entre la superficie de las piezas a tratar y el cianato alcalino, lo que da lugar a la formación de carbonato alcalino. Añadiendo cantidades de la sal de regeneración REG1®, los componentes activos de la nitruración en la masa de sales fundidas y la actividad del baño de TF1® se mantiene dentro de tolerancias muy estrictas (Figura 14).

Reacción Básica en el Baño de Sales

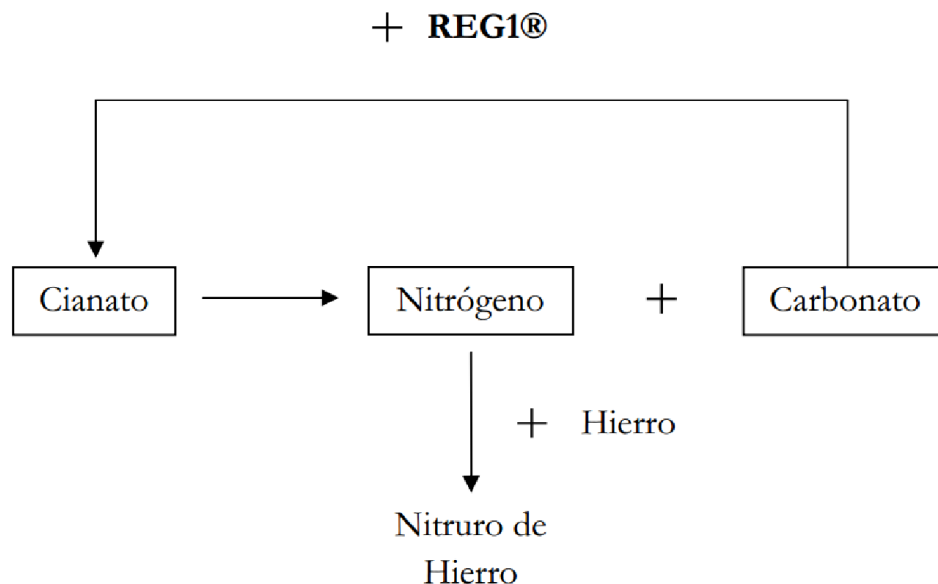


Figura 14. Reacción básica en el baño de sales de TENIFER®QPQ

2.3.4.1 COMPOSICIÓN Y ESPESORES DE LA CAPA NITROCARBURADA

Durante el proceso de nitrocarburation en baño de sales por el proceso TENIFER®QPQ, se forma una capa exterior de compuestos (fase épsilon) y una capa de difusión [129-130]. La formación de la capa, microestructura y propiedades de la capa de compuestos vendrá determinada por el material base.

La capa de compuestos está constituida por compuestos de hierro, nitrógeno, carbono y oxígeno. Debido a su microestructura, la capa de compuestos no posee propiedades metálicas. Es particularmente resistente al desgaste y a la corrosión además de ser estable casi a la temperatura a la que se formó. En comparación con la nitrocarburation gaseosa o por plasma (iónica), por medio del TENIFER®QPQ pueden obtenerse capas con mayor contenido en nitrógeno [131]. Capas con altos contenidos en nitrógeno, poseen una mayor resistencia al desgaste, y en particular contra la corrosión que aquellas capas con contenidos menores en nitrógeno. Dependiendo del material empleado, la capa de compuestos puede alcanzar durezas Vickers comprendidas entre 800 y 1500 HV.

Capa de difusión.

La penetración y dureza de la capa de difusión dependerá en gran medida del tipo de material. El aumento de contenido de aleantes en el acero origina una disminución en la penetración del nitrógeno para el mismo tiempo de nitrocarburation. La dureza, sin embargo, aumenta con el incremento de elementos de aleación [132].

En el caso de aceros no aleados, la estructura cristalina de la capa de difusión se ve influenciada por la forma del enfriamiento realizado después de la nitrocarburation. Después de un enfriamiento rápido en agua, el nitrógeno difundido permanece en solución. Metalográficamente, no hay diferencia entre la capa de difusión y la estructura del núcleo. Si el enfriamiento se realiza lentamente o se practica un revenido posterior, parte del nitrógeno podría precipitar en forma de nitruros en la

región exterior de la capa de difusión. Esta precipitación mejora la ductilidad de las piezas nitrocarbadas. A diferencia de lo que ocurre en los aceros no aleados, la estructura de la capa de difusión de los aceros aleados, es fácil de diferenciar metalográficamente de la estructura del núcleo.

El enfriamiento no tiene influencia en la formación de la capa de difusión para los materiales aleados. En la Figura 15, se muestra el espesor total de capa nitrocarbada de varios materiales en relación con el tiempo de nitrocarbación.

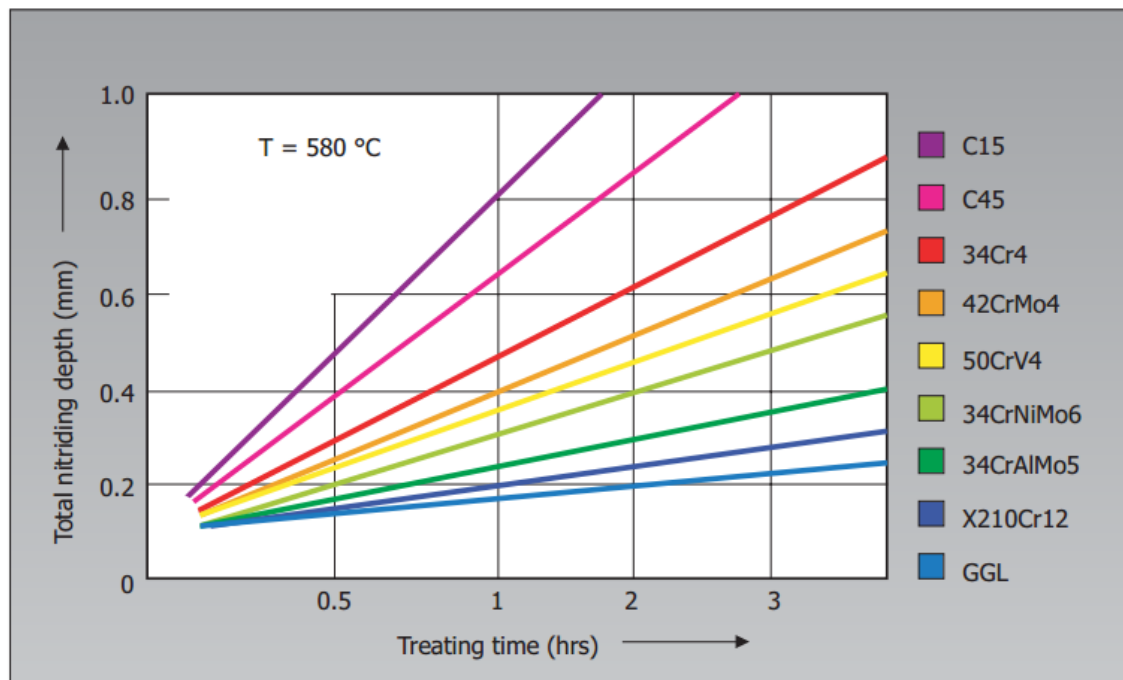


Figura 15. Espesor total de nitrocarbación de varios materiales después del tratamiento TENIFER®QPQ en relación con el tiempo de tratamiento. [Durferrit GmbH, 2009].

Capítulo 3

Metodología experimental

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 LÍNEA DE NITROCARBURACIÓN TENIFER®QPQ

La línea de nitrocarburation TENIFER®QPQ empleada en este estudio, está constituida por las siguientes estaciones de trabajo:

- Horno de precalentamiento con un sistema de circulación de aire.
- Baño de nitrocarburation (TF1®) con un crisol de titanio ajustado con dispositivo de aireación.
- Baño de oxidación (AB1®) con un dispositivo de extracción continua de lodos y agitador para enfriamiento intermedio y oxidación de las piezas.
- Tanque de inmersión o tanque de agua fría con un sistema extractor para el enfriamiento de las piezas.

- Cascada de agua templada con agitador para el aclarado final de las piezas.
- Cuba de aceitado con aceite hidrófobo a temperatura ambiente para dar una protección añadida contra la corrosión.

Etapas del proceso:

1. Desengrase:

Las piezas que van a ser tratadas deberán estar completamente limpias y libres de grasas y aceites. De igual modo, todo el equipamiento y bastidores deben mantenerse limpios de grasa, aceite, suciedad e impurezas con el objeto de evitar la formación de lodos. Si las piezas están cubiertas con capas de grasa gruesas, podría dar lugar a la introducción de grandes cantidades de metal en el baño, con la consecuente formación de lodos. Tampoco pueden introducirse restos de polvo de hierro o virutas resultantes del proceso de mecanizado, dado que producirían el mismo efecto.

Todas las piezas de trabajo y elementos auxiliares del proceso que entren en contacto con las sales fundidas, deben estar completamente secas para evitar salpicaduras de las sales calientes fuera del baño. Por este motivo, además de reducir el gradiente térmico al introducir las piezas en el baño de TF1®, las piezas y elementos auxiliares deben ser secados y precalentados previamente para eliminar la humedad.

Es importante tener en cuenta, que no pueden introducirse en el baño piezas forradas de cinc o cobre, o piezas de hierro sinterizado infiltradas con cobre o latón, dado que inutilizan el baño rápidamente.

2. Precalentamiento:

Una vez realizado el desengrase, las cargas deben precalentarse entre 380 y 420°C, con un tiempo de permanencia entre 20 y 40 minutos para ser secadas y minimizar el descenso de temperatura del baño de nitrocarburación (TF1®) al introducirlas.

Este descenso no debe ser superior a 40°C, en caso contrario, habría que reducir el peso de la carga.

Si el tiempo de permanencia y la temperatura de precalentamiento son demasiado elevados, aparecerán costras en las piezas, resultando un tratamiento de poca calidad, y aumentará la formación de lodos en los baños.

3. Nitrocarburación TF1® :

La temperatura habitual de trabajo del baño TF1® es de 580 °C. No obstante, con la composición óptima del baño, puede operar en un rango de temperaturas de 560 a 630°C. Elevar la temperatura de trabajo produce un efecto considerable del efecto de nitrocarburación y una capa de compuestos más gruesa si no se altera el tiempo de tratamiento. Por otra parte, el tiempo de tratamiento puede reducirse si no se requiere una capa más gruesa de compuestos. Con temperaturas de operación más elevadas puede ocasionarse una mayor pérdida de cianatos.

Si se baja la temperatura, se reduce el efecto de nitrocarburación. Aparte de capas de compuestos más delgadas, puede aparecer el no deseado nitruro de Fe- γ' , especialmente en materiales no aleados o de baja aleación.

Por otra parte, el contenido de cianato tiene también influencia en la calidad de la nitrocarburación. A niveles superiores al 38%, normalmente se producen capas de compuestos más gruesas. Sin embargo, la proporción de poros normalmente se incrementa y los componentes se recubren con una capa gruesa. Por otro lado, si el contenido de cianato se reduce a menos del 35%, no es posible obtener el grosor de la capa de compuestos requerido en el tiempo de tratamiento. Además, será más probable un incremento en la proporción de nitruro de Fe- γ' en la capa de compuestos.

La calidad de las capas de compuestos producidas en el baño TF1®, está influenciada por la composición del baño y el contenido en lodos. Cuantos más lodos estén presentes en el baño, mayor será la porosidad de la capa de compuestos.

No es posible establecer duraciones de tratamiento definidas. Dependerán del tipo

de material, el pretratamiento, y sobre todo el propósito del tratamiento. Normalmente, tiempo de nitruración de 90 minutos son suficientes. Sin embargo, deberían evitarse tiempos de tratamiento superiores a 3 horas, ya que pueden dar lugar a la aparición de manchas y aumentar la porosidad de la capa de compuestos.

4. Oxidación (Q):

El baño de oxidación (AB1®) opera entre 350 y 420°C. Este baño oxidativo tiene la ventaja de incrementar notablemente la resistencia a la corrosión de las piezas tratadas, con una distorsión muy baja. Los cianuros y cianatos arrastrados por las piezas que proceden del baño de nitrocarburation (TF1®) se convierten completamente en carbonatos (enfriamiento oxidativo). Esta reacción es exotérmica y produce espuma. La cantidad de espuma que se forme, dependerá de la cantidad de sales introducidas en el baño de oxidación con la carga y de la temperatura del baño. La inmersión de las piezas en el baño de oxidación debe ser rápida y sin interrupciones para que los componentes estén el menor tiempo posible en contacto con la espuma producida por la reacción exotérmica. Una introducción lenta, puede dar lugar a una coloración rojiza de las piezas, en particular en la parte superior de la carga. El tiempo de permanencia en el baño de oxidación AB1® será de 10 a 15 minutos.

5. Enfriamiento:

Después del proceso de oxidación en el baño AB1®, las piezas deben dejarse drenar por poco tiempo sobre el baño y después enfriarlas rápidamente en agua. El tanque de enfriamiento dispone de un agitador para facilitar la disipación uniforme del calor y el enfriado. La temperatura del agua no debe exceder los 40°C. Temperaturas más elevadas suelen ser la causa de coloración roja en los componentes. Si el nivel de impurezas en el agua de enfriado AB1® es demasiado elevado, podría dar lugar, también, a la aparición de una capa roja en las piezas tratadas. La concentración máxima de sales permisible será del 20%.

6. Lavado:

Después del enfriamiento en agua, se lleva a cabo el lavado en un sistema de tanques en cascada. Este sistema tiene la ventaja de ahorrar agua y su efecto limpiador es mayor que en los tanques de lavado individuales en reposo. La sal del baño AB1® es muy soluble en agua, por ello, en muchos casos bastaría una cascada limpiadora con 2 pasos, aunque en aquellos casos en los que la geometría de las piezas hace que éstas sean difíciles de limpiar, se requiere el uso de una cascada con 3 pasos. En el primer tanque del sistema en cascada, la temperatura máxima es de 60°C, para favorecer la limpieza de sales residuales. El segundo y tercer tanque se encuentran a temperatura ambiente. Los tiempos de permanencia en cada uno de los tanques serán de 5 a 15 minutos.

7. Pulido (P):

Una vez secas las piezas, se procede a la operación de pulido. Dependiendo del tamaño y forma de las piezas, esta operación puede realizarse con diversos procesos mecánicos para reducir la rugosidad. En el caso que nos ocupa, se empleó un chorreado con perlas de vidrio, con un diámetro de 40 a 70 micras, a una presión de 3 bares. Presiones superiores, pueden provocar la rotura de la frágil capa superficial.

8. Limpieza:

Una vez finalizada la operación de pulido (P) se soplan con aire las piezas para eliminar los restos de partículas residuales del proceso de pulido.

9. Precalentamiento:

Se precalientan las piezas según lo descrito en el Punto 2, a una temperatura comprendida entre 380 y 420°C, con un tiempo de permanencia entre 20 y 40 minutos.

10. Oxidación (Q):

La segunda oxidación, se realiza en el baño AB1®. La introducción de las piezas, la transferencia de las piezas desde el horno de precalentamiento así como la

introducción de las piezas en el baño AB1®, deberá hacerse lo más rápido posible. La temperatura del baño estará comprendida entre 350 y 420°C y el tiempo de permanencia será de 20 a 25 minutos.

11. Enfriamiento:

Se hará según lo indicado en el apartado 5. La Temperatura máxima de 40°C con un tiempo de permanencia de 5 a 15 minutos.

12. Lavado:

Se vuelve a hacer el lavado en cascada, según las indicaciones del apartado 6. En el primer tanque de lavado, la temperatura máxima será de 60°C. El segundo y tercer tanque a temperatura ambiente. Los tiempos de permanencia de 5 a 15 minutos en cada uno de los tanques.

13. Aceitado:

El proceso de aceitado se llevará a cabo mediante una inmersión en aceite hidrófobo a temperatura ambiente, para dar una protección añadida contra la corrosión.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEROS

Para realizar la caracterización química elemental de los aceros, se empleó un espectrómetro de chispa, modelo **Spectromax LMF04 de Spectro**. El equipo tiene multidetectores CCD de alta resolución con un rango efectivo de longitud de onda que está comprendido entre los 140 - 670 nm. El soporte abierto para chispa es de alto rendimiento, admitiendo diversas geometrías de muestras. El flujo de argón está optimizado gracias al módulo de minimización y ahorro de argón que incorpora el equipo. El sistema de excitación consta de un generador de plasma totalmente digitalizado. La resolución de energía es de 125 mW con intervalos de 0,5 ns. La máxima duración de chispa es de 4000 µs, con una potencia máxima de chispa de 4 kW.



Figura 16. Espectrómetro de chispa Spectromax LMF04.

3.3 MEDIDA DE LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL

Para realizar la medida de la rugosidad superficial de las probetas, se empleó un **Perfilómetro de contacto Dektak 8 (Veeco)**. Este equipo, permite la realización de perfiles en dos y tres dimensiones. Está dotado con objetivos de 70 y 280 aumentos. Para ello dispone de un rango de fuerza de contacto en el estilete comprendido entre 1 y 15 mg. El radio de curvatura del estilete es de 2,5 y 25 micras. Permite ensayar muestras con una longitud y altura máximas de 200 y 75 mm respectivamente. El rango vertical máximo del equipo es de 1 mm, con una repetitividad de la medida realizada en un escalón de altura de 1 mm de 7,5 Å. Este equipo incorpora un software que permite el cálculo de los parámetros de rugosidad más comunes.



Figura 17. Perfilómetro de contacto Dektak 8 (Veeco).

3.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS CAPAS NITRURADAS Y OXIDADAS

Se estudió la microestructura obtenida en la zona de difusión, capa blanca, capa de óxidos superficial así como en el material base mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM). Asimismo, se determinó la composición elemental de las capas de difusión mediante espectroscopía de dispersión de energías (EDS). Para este estudio, se emplearon los siguientes equipos:

- **Microscopio Electrónico de Barrido HITACHI S4800.** Se trata de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo con cátodo frío, que alcanza una resolución de 1 nm a 15kV y 1,4 nm a 1kV. Incorpora un detector de electrones retrodispersados y dos detectores de electrones secundarios, uno inferior para mejorar la imagen en estudios topográficos y otro superior para mayores resoluciones. Además incorpora un filtro para mejora de las capacidades de imagen. Se ha

equipado con un **sistema de análisis químico por dispersión de energías de Rayos X (EDS) Bruker Quantax 400**. El sistema, refrigerado por peltier, tiene una mejor resolución y analiza de forma más rápida que los detectores de Si(Li) convencionales.



Figura 18. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S4800.

- **Banco Metalográfico Leica MEF4A.** Se trata de un microscopio óptico con objetivos de aumento de 50 a 1000X. Este equipo cuenta con un sistema de adquisición electrónico de imágenes.



Figura 19. Banco metalográfico Leica MEF4A.

3.5. DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRIA DE LOS NITRUROS, ÓXIDOS DE LA CAPA BLANCA Y CAPA DE ÓXIDOS SUPERFICIALES MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Para realizar el análisis de fases cristalinas se empleó un **Equipo de Difracción de Rayos X Siemens D5000**. Este equipo posee una fuente de rayos X de la $K\alpha$ del cobre, obtenida con un monocromador secundario de grafito. El tubo de rayos X opera con voltaje de 40 kV y una intensidad de 30 mA. Posee además, un goniómetro vertical Bragg-Brentano automático con detector de centelleo, una rendija divergente de 0,2 mm y una rendija receptora de 2 mm. El goniómetro es controlado por el sistema de programas DIFFRAC Plus.



Figura 20. Equipo de difracción de Rayos X Siemens D5000.

3.6 DETERMINACIÓN DE LA MICRODUREZA EN FUNCIÓN DE LA PROFUNDIDAD DE LA CAPA DE DIFUSIÓN

Para la realización de este ensayo, se emplearon los siguientes equipos:

- **Nanoindentador NanoTest 600 (MicroMaterials Ltd.):** Este equipo se emplea en la caracterización de la dureza y módulo elástico de los materiales. El rango de carga aplicada abarca desde 0,1 mN hasta 20 N. El indentador empleado en este tipo de equipos es un indentador de diamante con geometría Berkovich.

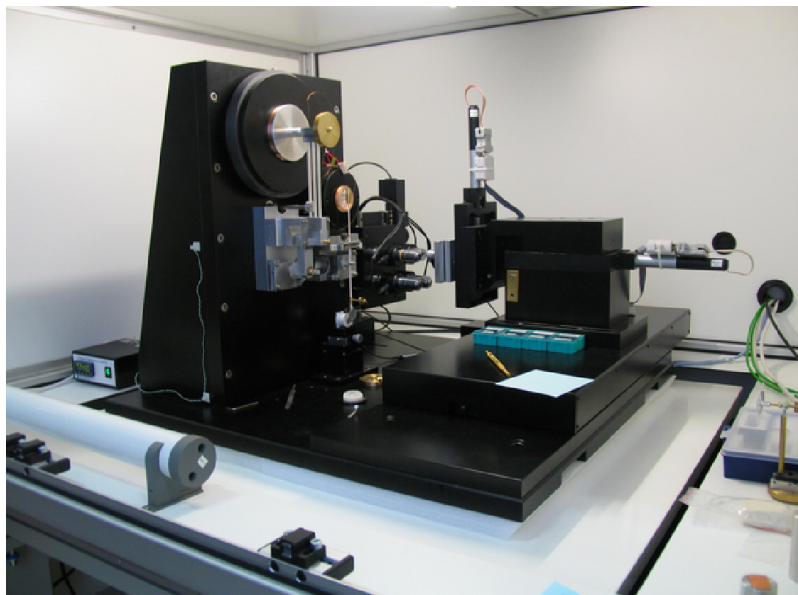


Figura 21. Nanoindentador NanoTest 600.

- **Microdurómetro Shimadzu HMV-2:** Este equipo permite la realización de medidas de dureza con cargas aplicadas comprendidas entre 0,01 y 2 kg empleando, para ello, un indentador de diamante con geometría Vickers. Cuenta con un objetivo de 40 aumentos y permite la realización de ensayos simples así como de series de ensayos.

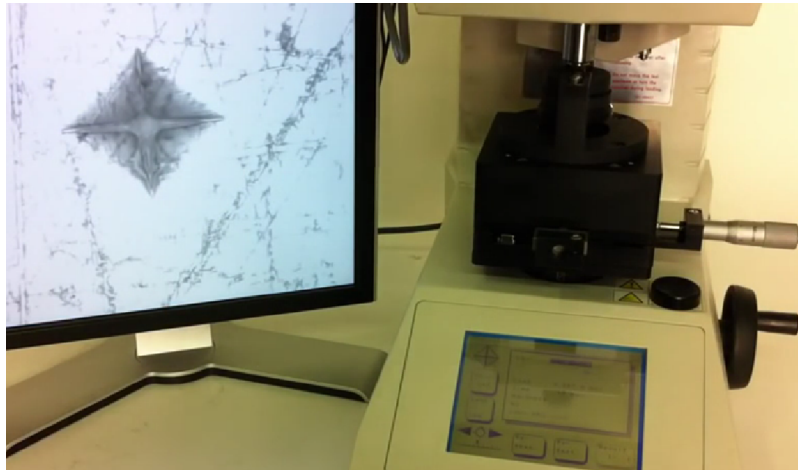


Figura 22. Microdurómetro Shimadzu HMV-2.

3.7 ENSAYO DE ADHESIÓN

Con este ensayo se determinó si el tipo de crecimiento de la capa de óxido, influye en la adhesión de éste al sustrato [133]. Para realizar este ensayo se utilizó un **Equipo de Rayado Revetest (CSM)**. Este equipo permite la determinación de la adhesión de una capa a un sustrato dado mediante la aplicación de una carga normal a la muestra, al tiempo que esta se desplaza paralelamente a la superficie del material. Este equipo permite la aplicación de una carga máxima de 200 N e incluye indentadores Rockwell de radios de 50 y 200 micras.

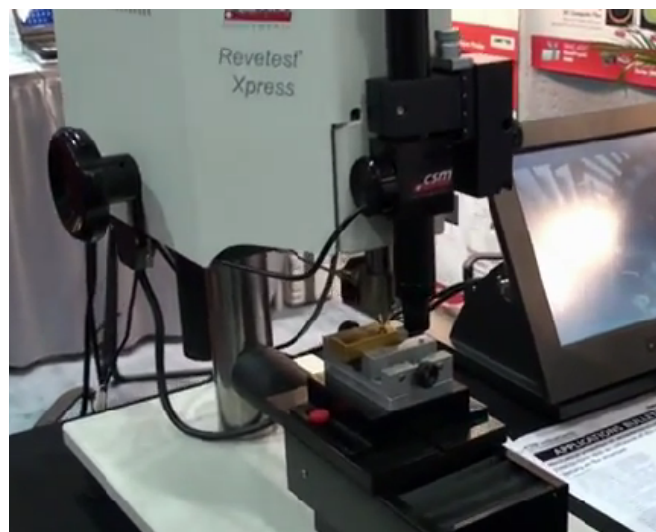


Figura 23. Equipo de rayado Revetest (CSM).

3.8 ENSAYO DE DESGASTE

Con este ensayo se determinó la resistencia al desgaste mediante el ensayo normalizado pin-on disk [134]. Se establece la relación entre la resistencia al desgaste y la microestructura de la superficie. Para realizar este ensayo se empleó un **Tribómetro MicroTest Modelo MT2/60/SCM**. Este equipo de desgaste, permite obtener el coeficiente de fricción y de desgaste de diferentes materiales bajo una configuración pin-on-disk. Para ello cuenta con un rango de carga aplicada comprendido entre 1 y 60N, y una velocidad de rotación de 0 a 500 rpm. El tamaño máximo de probeta es de 80 mm de diámetro, con un espesor máximo de 15 mm. La velocidad de desplazamiento está comprendida entre 0 y 20 mm/min y radios variables entre 0 y 40 mm. Estos ensayos pueden realizarse, además, hasta una temperatura de 500°C. Este equipo cuenta con una unidad de pulverización y un alimentador cuentagotas incluido para ensayos de lubricación.

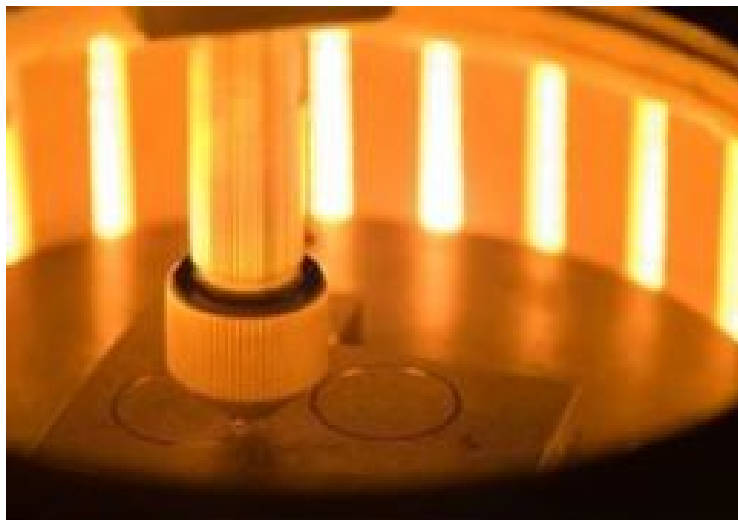


Figura 24. Tribómetro Microtest MT2/60/SCM

3.9 ESTUDIO DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Para hacer este ensayo se empleó un **Potenciostato Gill AC de ACM Instruments** [135]. Este instrumento cuenta con un único canal y puede emplearse como

potenciostato, galvanostato y amperímetro. Permite realizar ensayos electroquímicos de diversa índole como impedancia, LPR y ruido electroquímico.

En todos los casos se utilizó una disolución de 35 g/l de NaCl a temperatura ambiente y con agitación suave. Se empleó el electrodo saturado de calomelanos (ESC) como electrodo de referencia y, como contraelectrodo, una malla de platino. Las superficies se ensayaron haciendo una limpieza previa con alcohol.



Figura 25. Potenciostato GILL AC ACME Instruments (izquierda) y celda electroquímica (derecha).

Capítulo 4

Estudio de la nitrocarburación del acero AISI 4340 +QT como material de referencia

4 ESTUDIO DE LA NITROCARBURACIÓN DEL ACERO AISI 4340 +QT COMO MATERIAL DE REFERENCIA

4.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO. VARIABLES

Previo al estudio del comportamiento frente a la nitrocarburación de los aceros inoxidables austeníticos estabilizados, se hizo un estudio general de un acero de baja aleación típico de nitruración como material referencia. Para ello, se empleó el acero de baja aleación AISI 4340 +QT (Temple + revenido). Este acero está templado en aceite desde 800 °C y revenido a 600°C, con una dureza superficial comprendida entre 36 y 38 HRC.

Este material sirvió como referencia para comparar las diferencias microestructurales y referentes a las propiedades tribológicas y corrosivas que existen entre la nitrocarburation ferrítica de un acero muy empleado para tal fin, con la nitrocarburation austenítica llevada a cabo en los aceros inoxidables estabilizados. Para ello, se realizaron los siguientes ensayos:

- Caracterización microestructural.
- Difracción de rayos X.
- Dureza.
- Adhesión.
- Resistencia al desgaste.
- Resistencia a la corrosión.

4.1.1 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO

En la Tabla 2 se puede ver la composición química acero AISI 4340 +QT obtenida por espectrometría de emisión:

C	Si	Mn	Cr	P	S	Mo	Ni
0,29%	0,31%	0,75%	2,12%	<0,025%	<0,035%	0,42%	1,99%

Tabla 2. Composición química del acero AISI 4340 +QT.

Una vez caracterizados los aceros, se mecanizaron las muestras en forma de discos de 40 mm de diámetro y 10 mm de espesor. Con objeto de aprovechar el material y disponer de muestras tratadas en iguales condiciones para posibles contraensayos, estos discos se cortaron en semicilindros de las mismas dimensiones tal y como se puede ver en la Figura 26.



Figura 26. Tipo de probetas empleadas.

4.1.2 CONDICIONES DEL TRATAMIENTO

Se ha realizado el tratamiento de diez probetas diferentes según lo descrito en el apartado 3.1, siendo las únicas variables la rugosidad de las muestras y el tiempo de permanencia en el baño. Los tiempos de permanencia en el baño de TENIFER®QPQ han sido de 60, 75, 90, 105 y 120 minutos. Las probetas (Tabla 3) se han identificado del siguiente modo en función de los tiempos de permanencia y de la rugosidad:

Denominación	Tiempo permanencia	Rugosidad μm
P1	60 minutos	<0,6
P11	60 minutos	<1,6
P3	75 minutos	<0,6
P13	75 minutos	<1,6
P5	90 minutos	<0,6
P15	90 minutos	<1,6
P7	105 minutos	<0,6
P17	105 minutos	<1,6
P9	120 minutos	<0,6
P19	120 minutos	<1,6

Tabla 3. Identificación de probetas en función del tiempo de permanencia y rugosidad.

En las Tablas 4 a 13 se pueden ver las hojas de registro de parámetros del tratamiento TENIFER®QPQ de cada una de las probetas ensayadas.

P1				
Operación	Producto	Concentración	Tª	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3 % CNO - 35,3 %	580 °C	60´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 4. Parámetros de tratamiento de la probeta P1.

Nota: N/A (No aplica). Debido a las dimensiones de las probetas se empleó como producto desengrasante alcohol isopropílico.

P11				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3 % CNO - 35,3 %	580 °C	60´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 5. Parámetros de tratamiento de la probeta P11.

P3				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,4 %	580 °C	75´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 6. Parámetros de tratamiento de la probeta P3.

P13				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,4 %	580 °C	75´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 7. Parámetros de tratamiento de la probeta P13.

P5				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,3 %	580 °C	90´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 8. Parámetros de tratamiento de la probeta P5.

P15				
Operación	Producto	Concentración	Tª	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,3 %	580 °C	90´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 9. Parámetros de tratamiento de la probeta P15.

P7				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3 % CNO - 35,3 %	580 °C	105´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 10. Parámetros de tratamiento de la probeta P7.

P17				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3 % CNO - 35,3 %	580 °C	105´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 11. Parámetros de tratamiento de la probeta P17.

P9				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,4 %	580 °C	120´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 12. Parámetros de tratamiento de la probeta P9.

P19				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,4 %	580 °C	120´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 13. Parámetros de tratamiento de la probeta P19.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS NITROCARBURADAS Y OXIDADAS DEL AISI 4340 +QT

4.2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La microestructura observada por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de las probetas tratadas (Figuras 27 a 56) es muy similar. Se observa el material base constituido por martensita revenida, sobre el que se ha formado una capa nitrurada constituida por una zona de difusión y la presencia de dos subcapas en la parte superficial de la probeta. En la parte más externa, hay una subcapa de óxidos de poco espesor y, por debajo de ésta, una subcapa formada por carbonitruros de hierro.

La única diferencia entre las distintas muestras es el espesor de cada una de estas zonas que varía, como era de esperar, con el tiempo de mantenimiento en el baño de nitrocarburation. (Tabla 14).

Para estudiar mejor cada una de las subcapas superficiales se realizaron una serie de análisis mediante EDS, para determinar la variación de concentración de determinados elementos químicos como N, O y Fe con la profundidad.

A partir de los resultados de estos análisis, se observa que la parte más externa del corte transversal hay una capa, de un espesor que varía aproximadamente entre 1,5 y 4,5 μm , en la que la concentración de oxígeno es muy elevada. Este resultado confirma las observaciones realizadas mediante microscopía óptica, donde la capa de óxidos no se observa tan claramente, debido a su pequeño espesor. Se observa también, la presencia de nitrógeno y hierro en dicha capa, aunque en mucha menor proporción que el oxígeno.

A continuación, se observa que para una profundidad de capa, que puede variar entre 3 y 15 μm , la concentración de oxígeno se mantiene prácticamente constante, mientras que el contenido de nitrógeno presenta un máximo. Esta zona se corresponde con la capa de combinación determinada mediante microscopía óptica. Puede observarse también que la concentración de nitrógeno, para una profundidad

superior a $15\ \mu\text{m}$, disminuye y se mantiene prácticamente constante hasta finalizar el espectro. Esta zona se corresponde con la zona de difusión, identificada también mediante microscopía óptica.

En cuanto a la concentración de hierro, se observa que es menor en la zona más superficial (aproximadamente $3\ \mu\text{m}$), la cual se corresponde con la capa de óxidos, y que a partir de este punto se mantiene prácticamente constante en un valor muy elevado, ya que es el elemento mayoritario tanto de la capa de combinación como de la zona de difusión.

En las Figuras 57 y 58 se representa la evolución de los espesores de capa de óxidos, capa blanca, zona de difusión y total de la capa nitrocarburada de las probetas del acero AISI 4340+QT en función de los distintos tiempos de nitrocarburación y rugosidad.

Se observa que a medida que aumenta el tiempo de nitrocarburación del acero AISI 4340+QT, tanto con $R_a < 0,6$ como con $R_a < 1,6$ se obtiene un mayor espesor de la zona de difusión y de la capa blanca, manteniéndose prácticamente constantes los valores de la capa de óxidos.

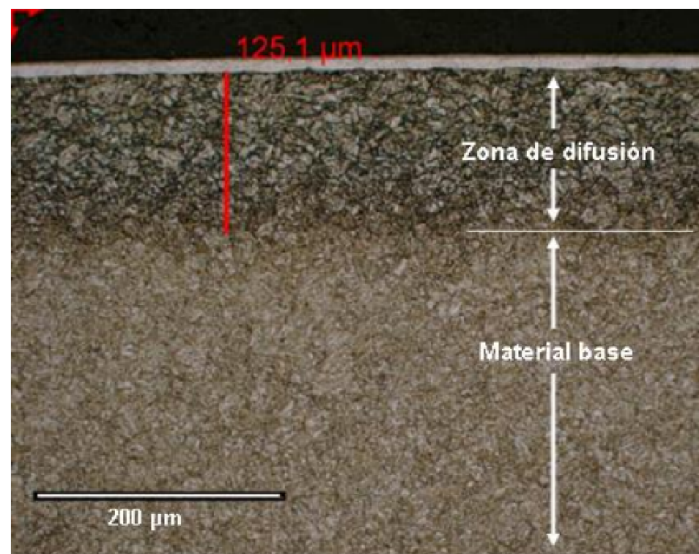


Figura 27. Microestructura del corte transversal de la probeta **P1** (60 min).

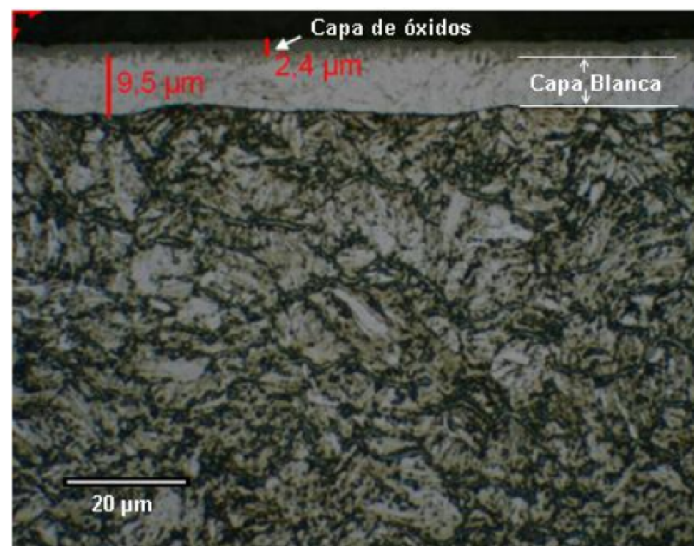


Figura 28. Detalle de la Figura 27. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P1** (60 min).

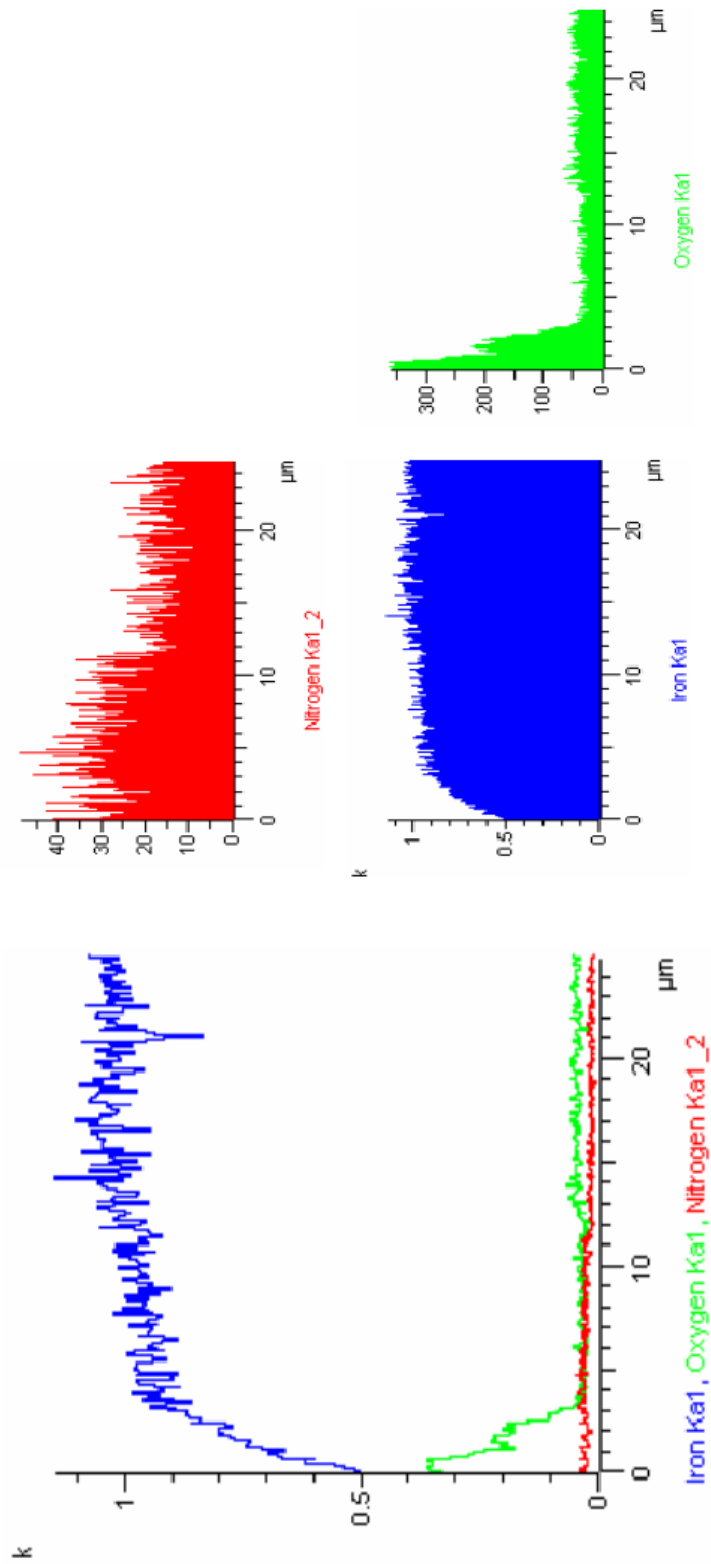


Figura 29. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P1** (60 min).

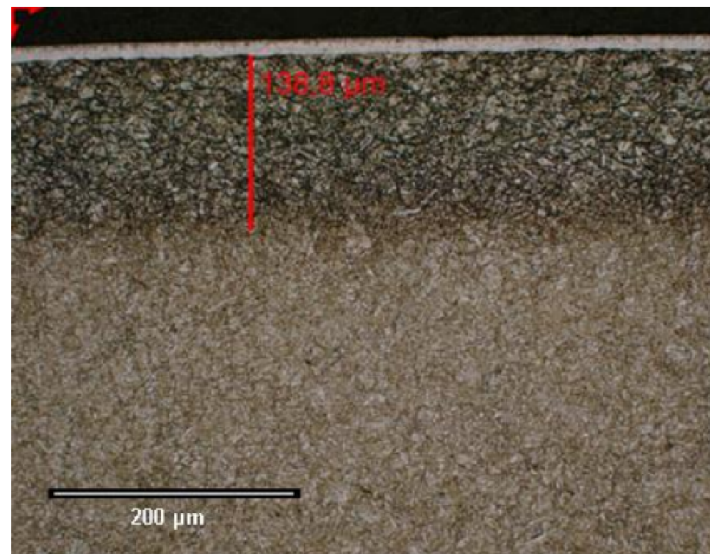


Figura 30. Microestructura del corte transversal de la probeta **P3** (75 min).

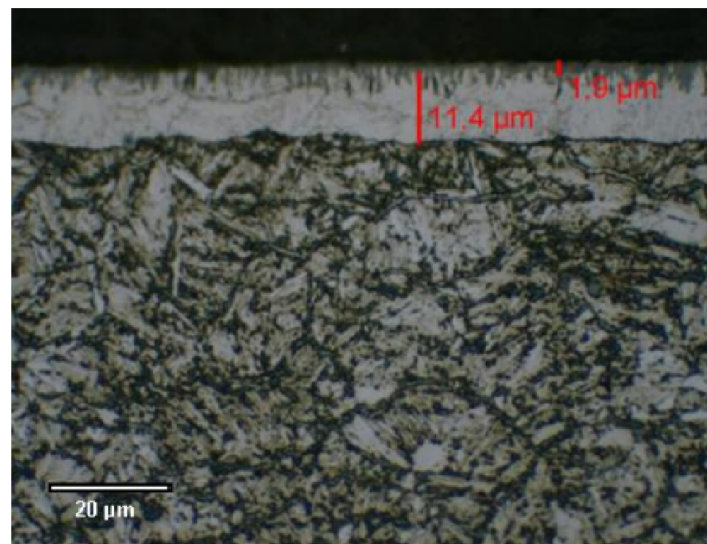


Figura 31. Detalle de la Figura 30. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P3** (75 min).

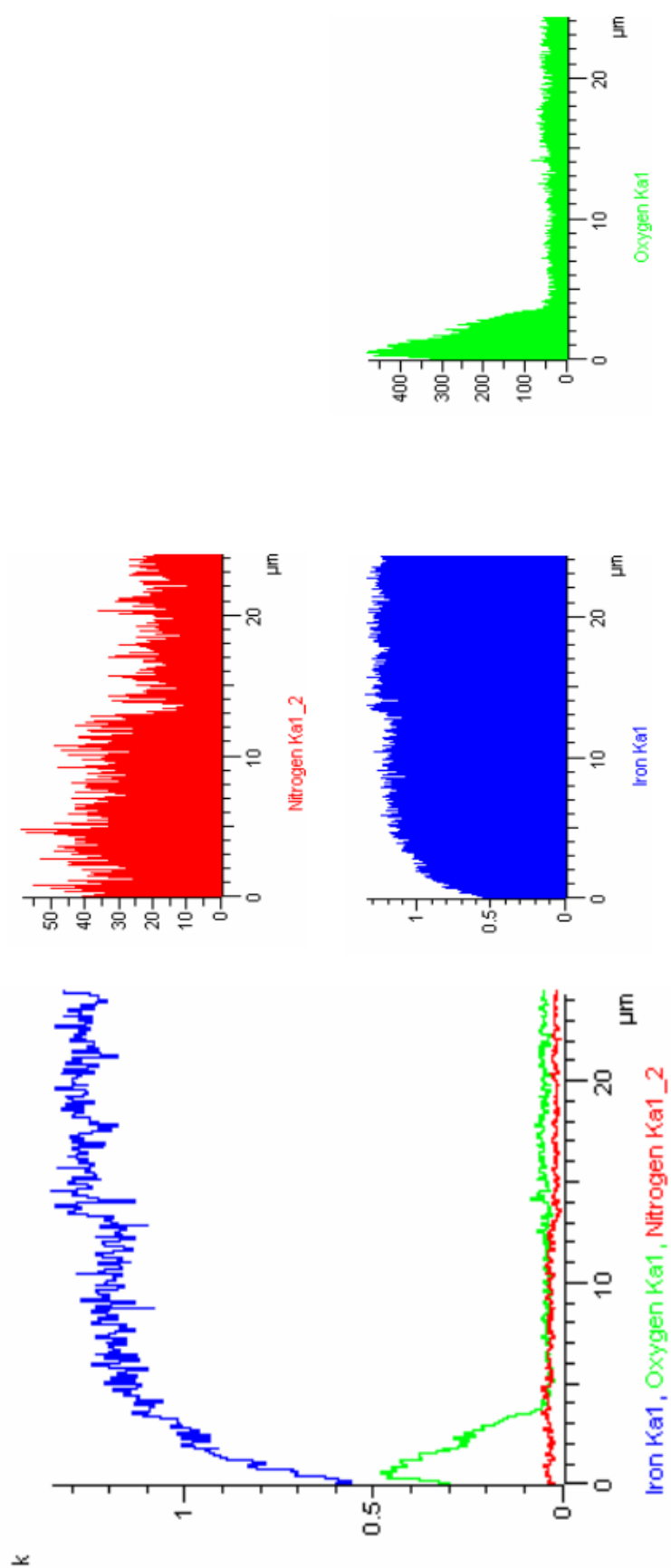


Figura 32. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P3** (75 min).

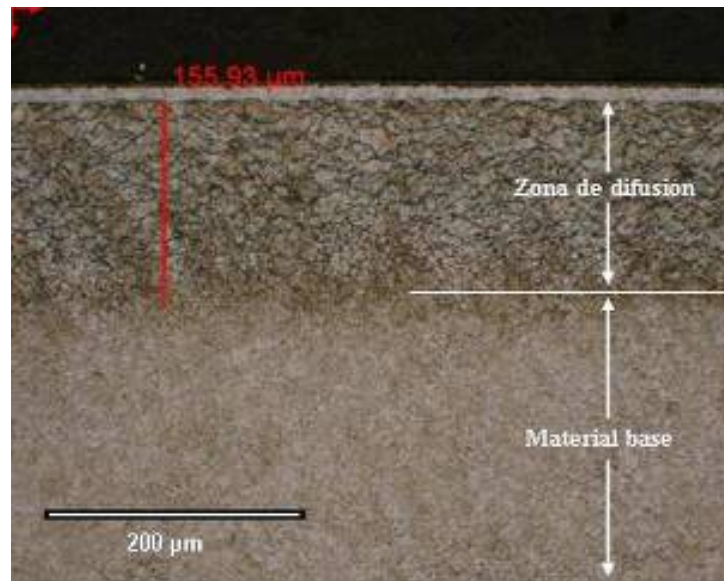


Figura 33. Microestructura del corte transversal de la probeta **P5** (90 min).

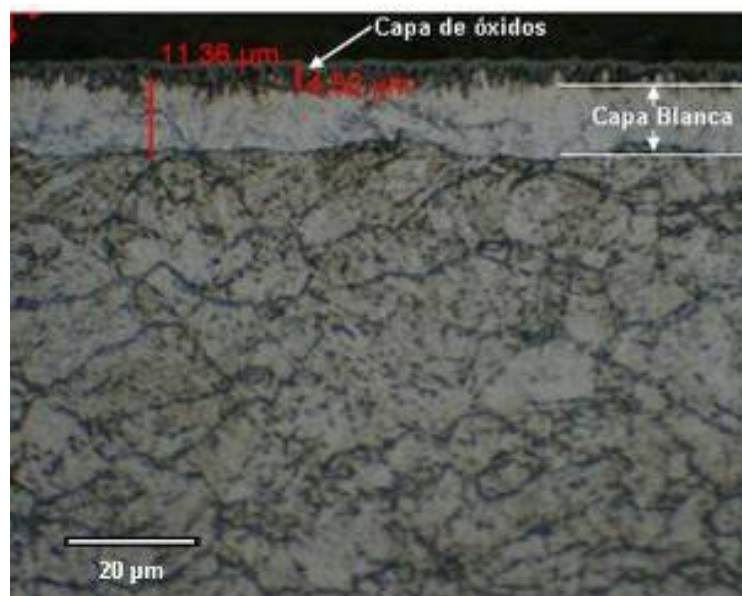


Figura 34. Detalle de la Figura 33. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P5** (90 min).

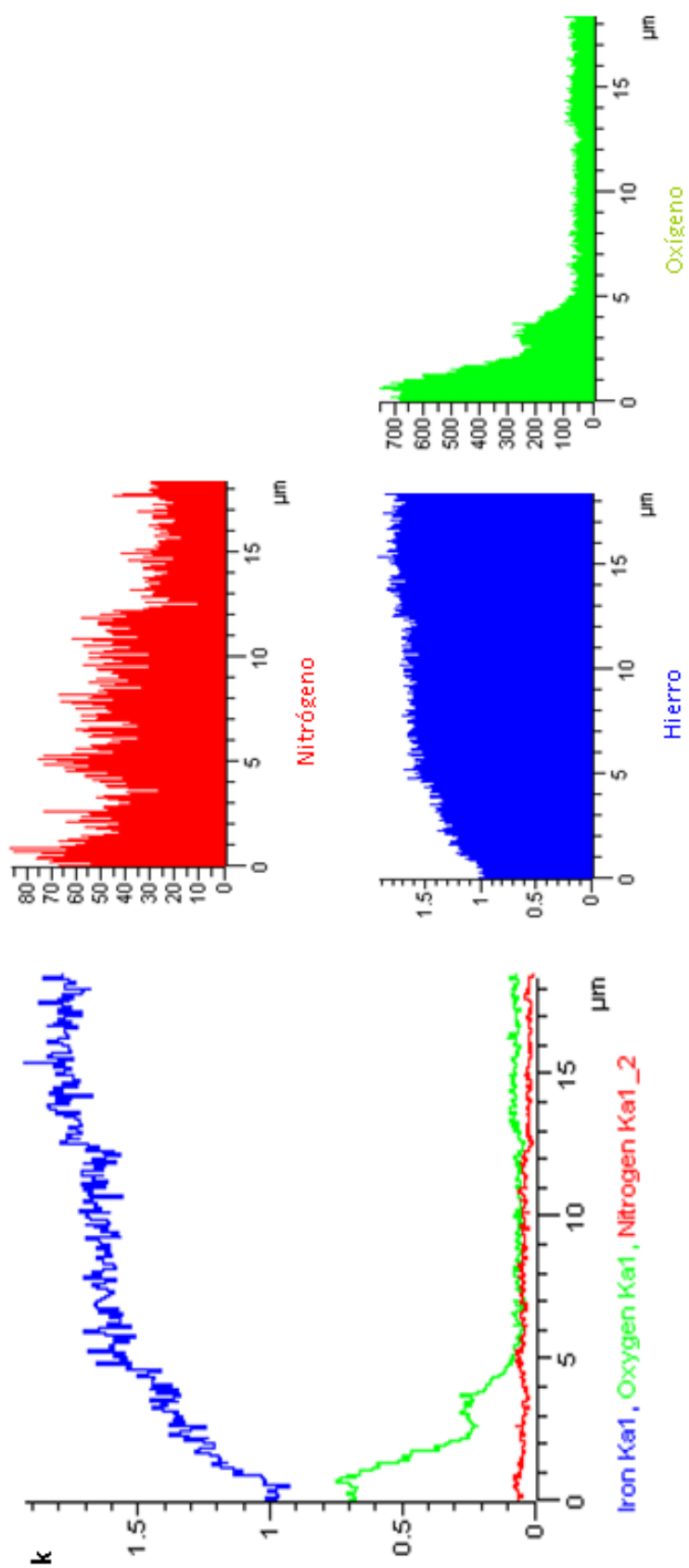


Figura 35. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P5** (90 min).

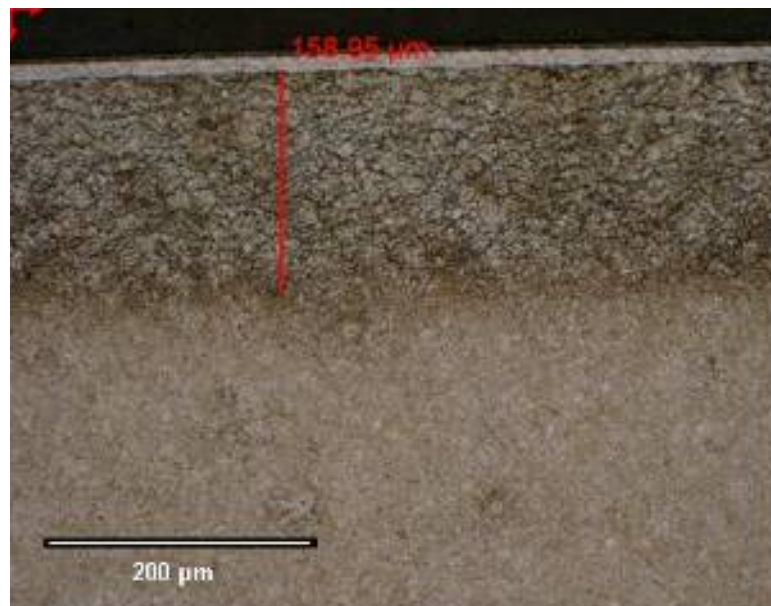


Figura 36. Microestructura del corte transversal de la probeta **P7** (105 min).

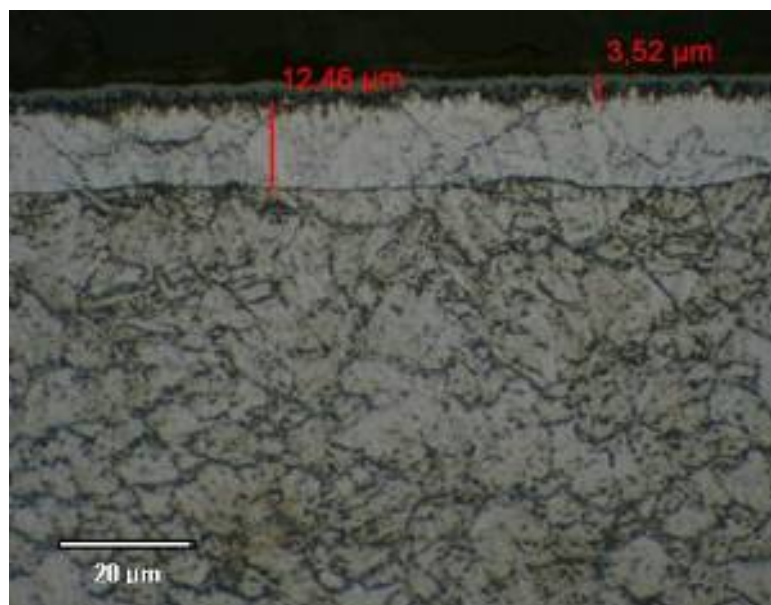


Figura 37. Detalle de la Figura 36. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P7** (105 min).

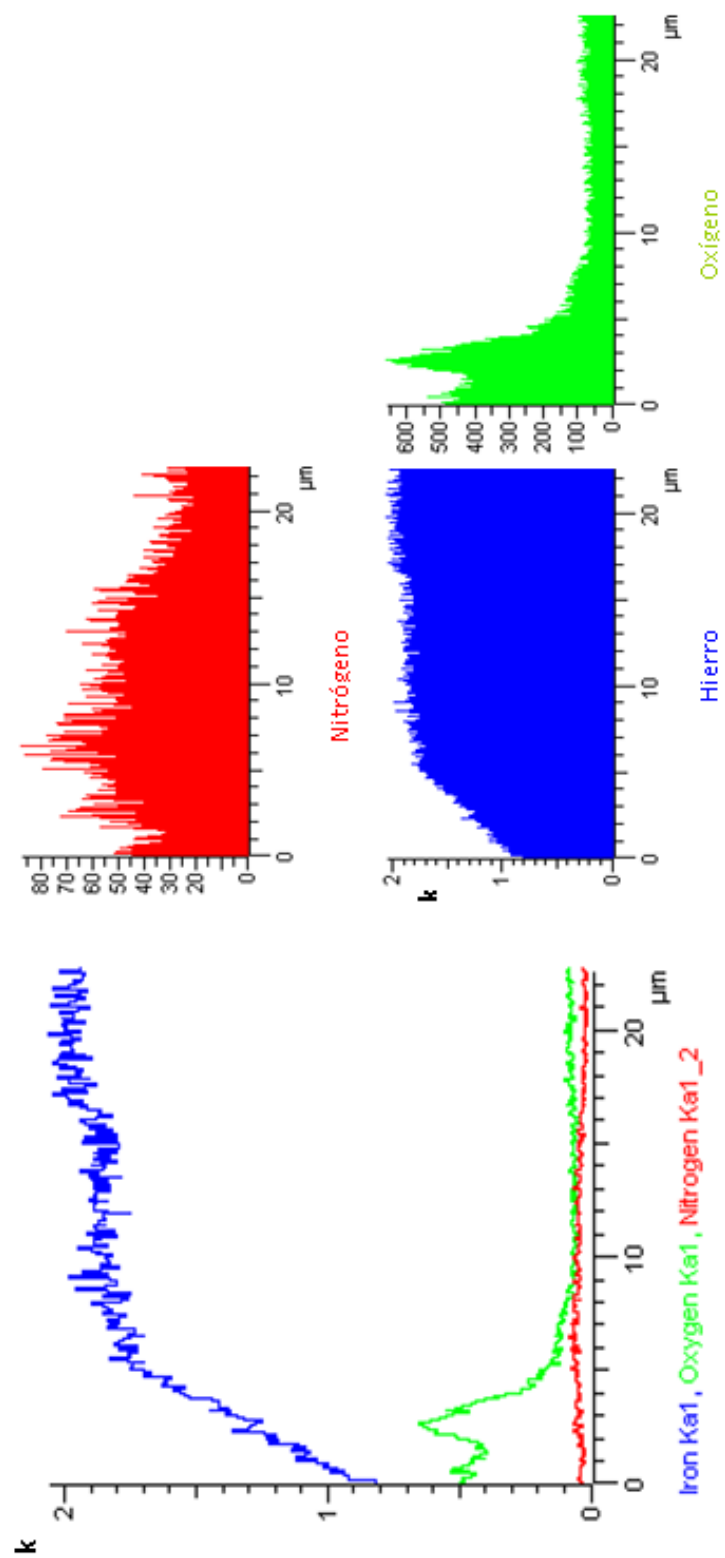


Figura 38. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P7** (105 min).

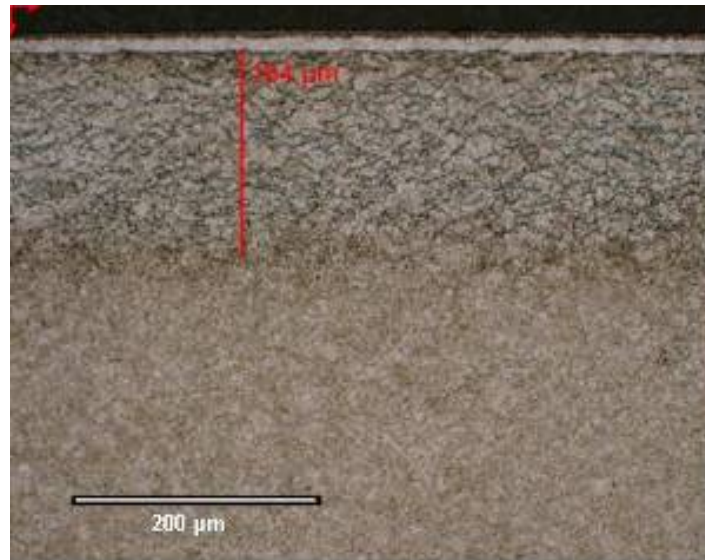


Figura 39. Microestructura del corte transversal de la probeta **P9** (120min).

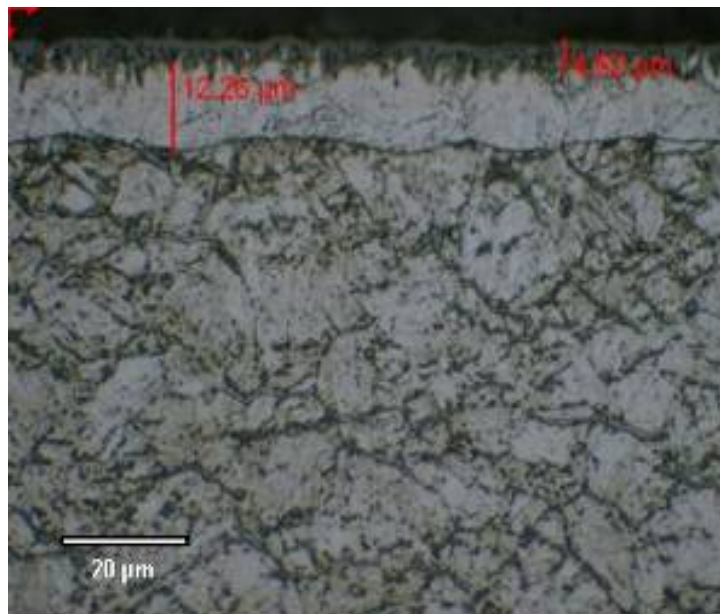


Figura 40. Detalle de la Figura 39. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P9** (120 min).

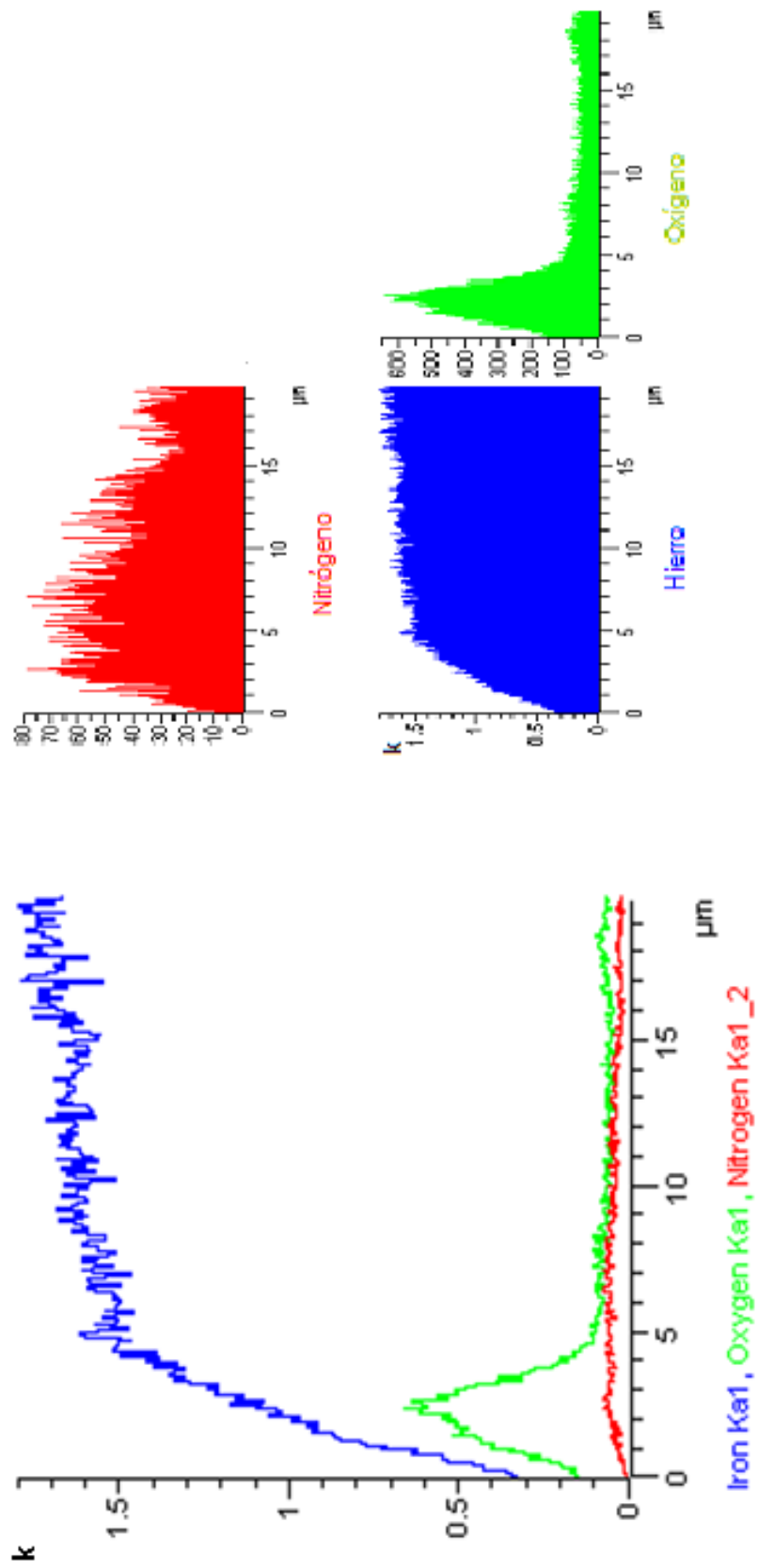


Figura 41. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P9** (120 min).

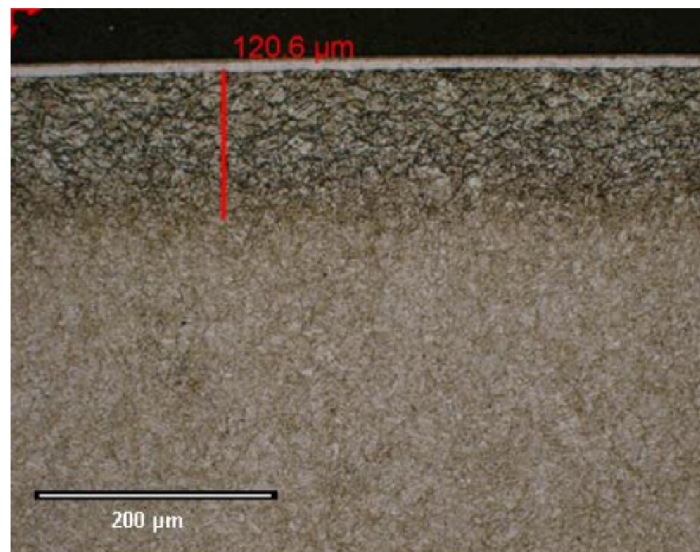


Figura 42. Microestructura del corte transversal de la probeta **P11** (60 min).

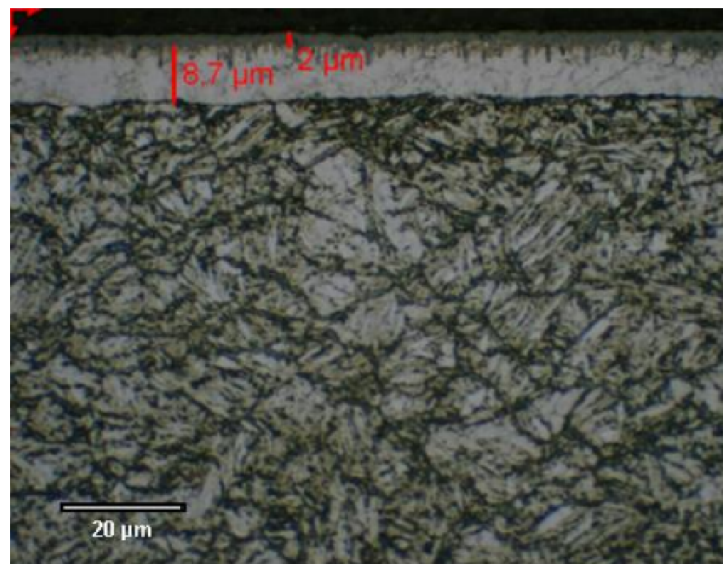


Figura 43. Detalle de la Figura 42. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P11** (60 min).

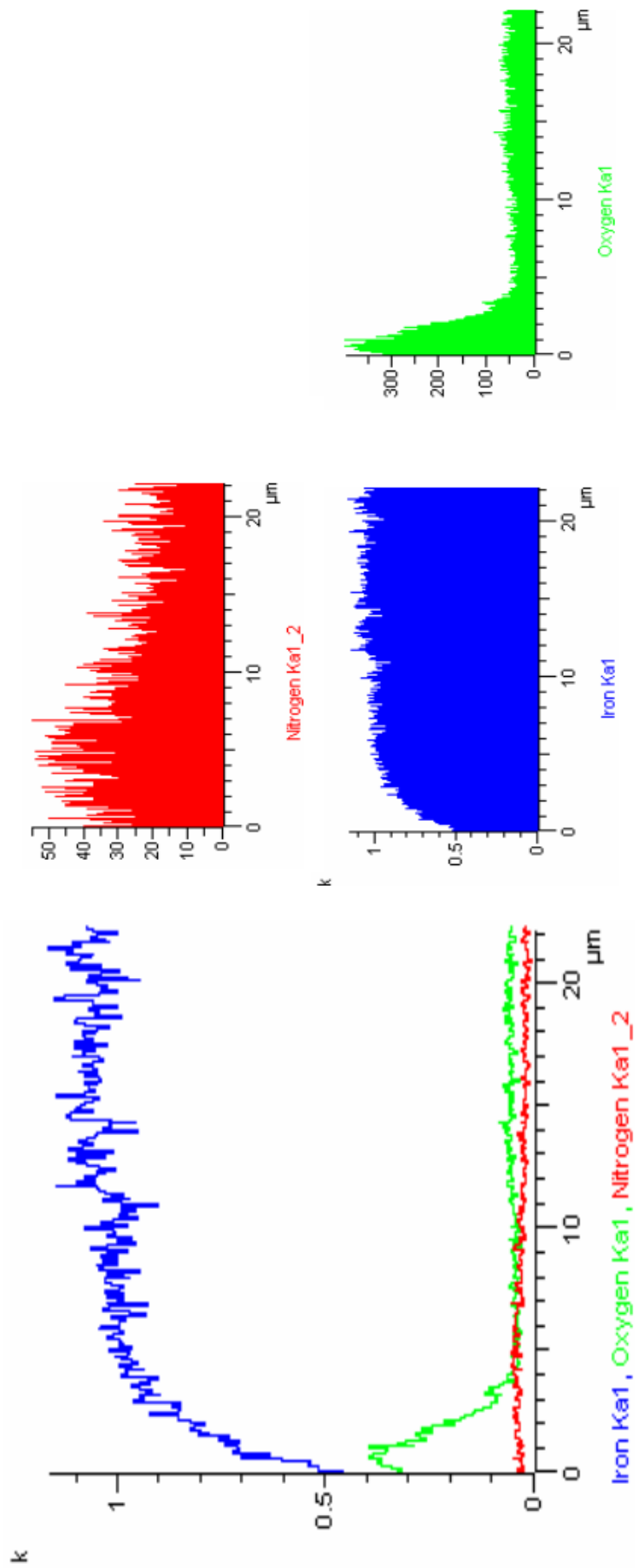


Figura 44. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P11** (60 min).

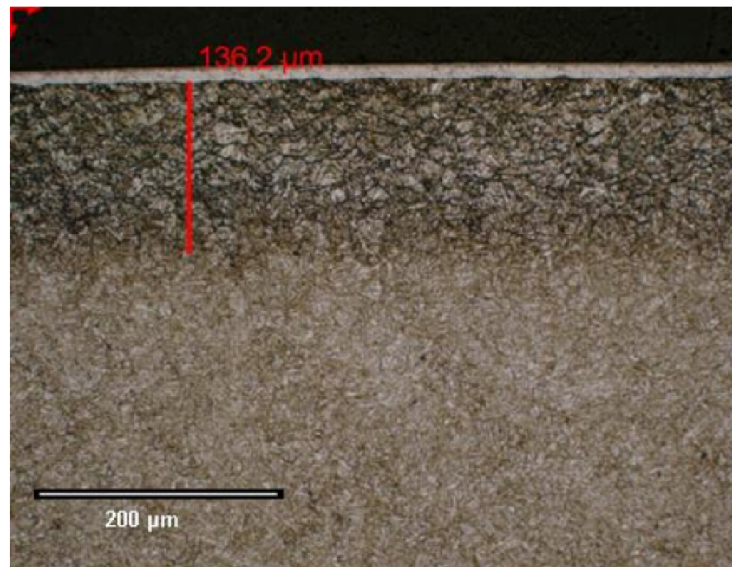


Figura 45. Microestructura del corte transversal de la probeta **P13** (75 min).

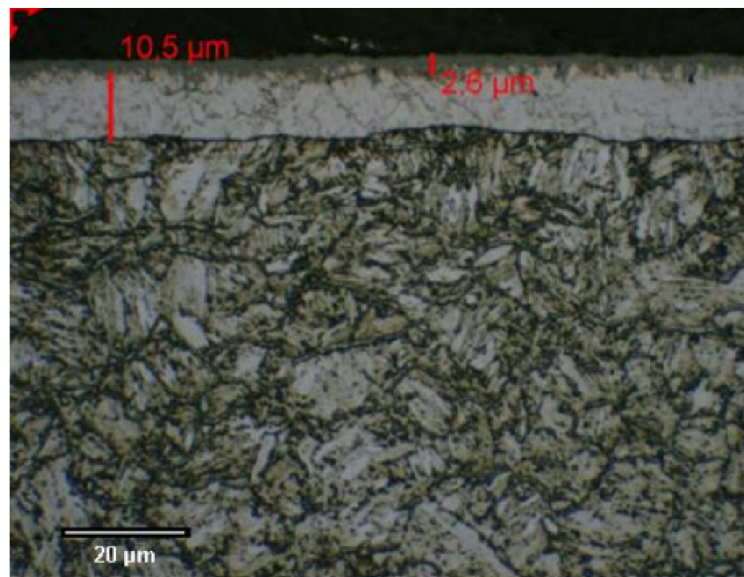


Figura 46. Detalle de la Figura 45. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P13** (75 min).

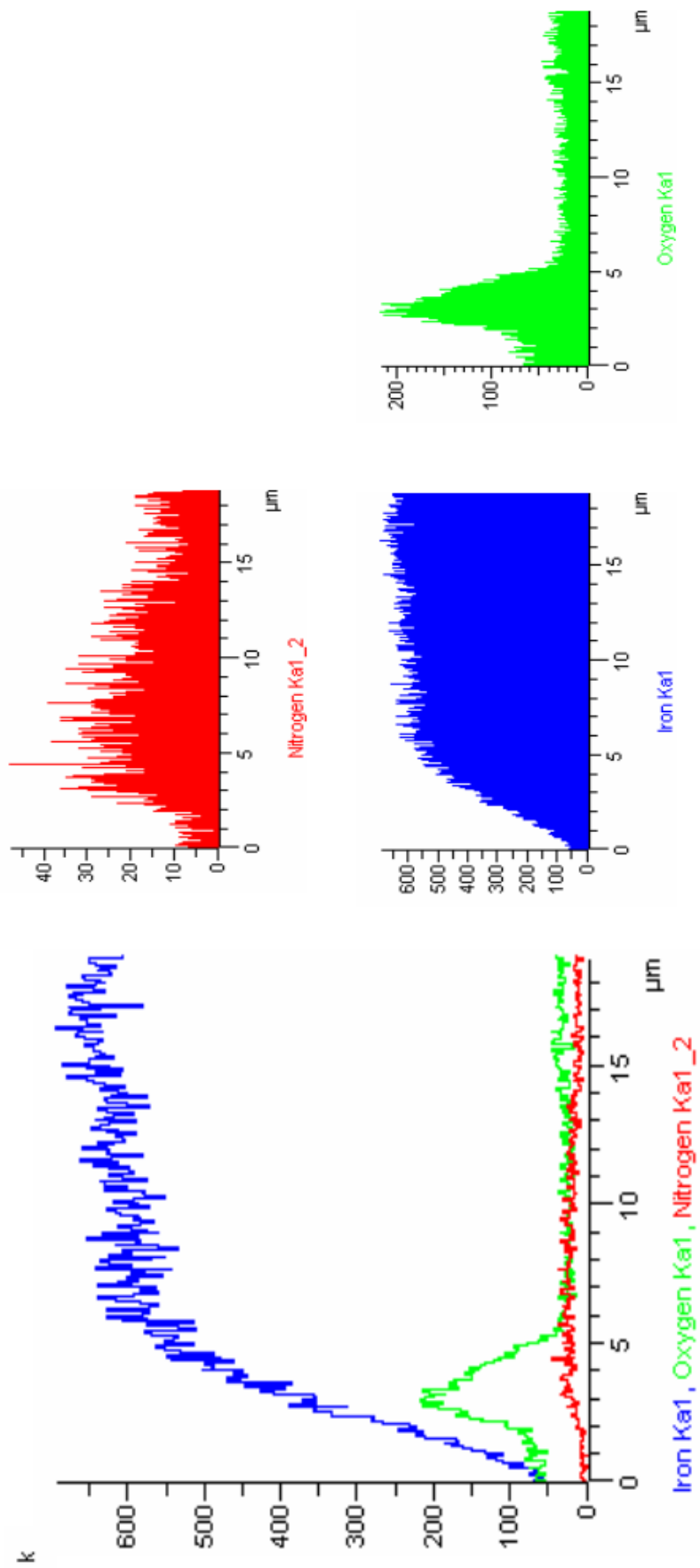


Figura 47. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P13** (75 min).

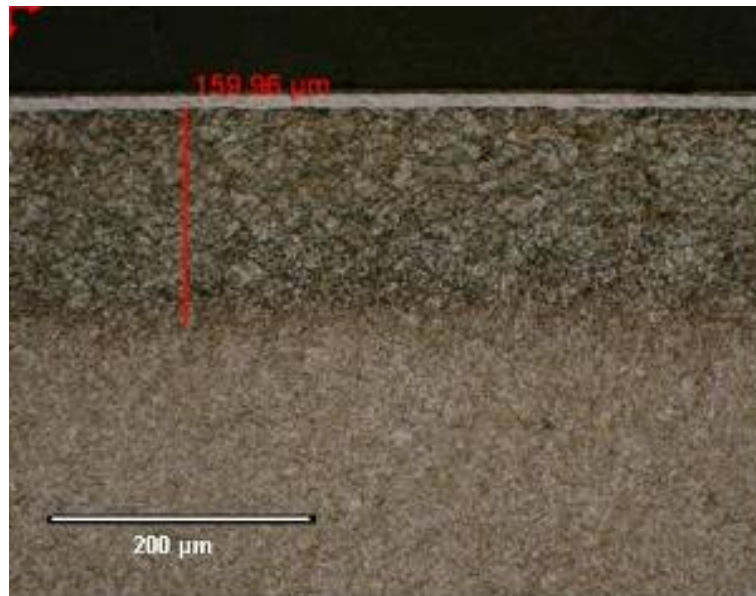


Figura 48. Microestructura del corte transversal de la probeta **P15** (90 min).

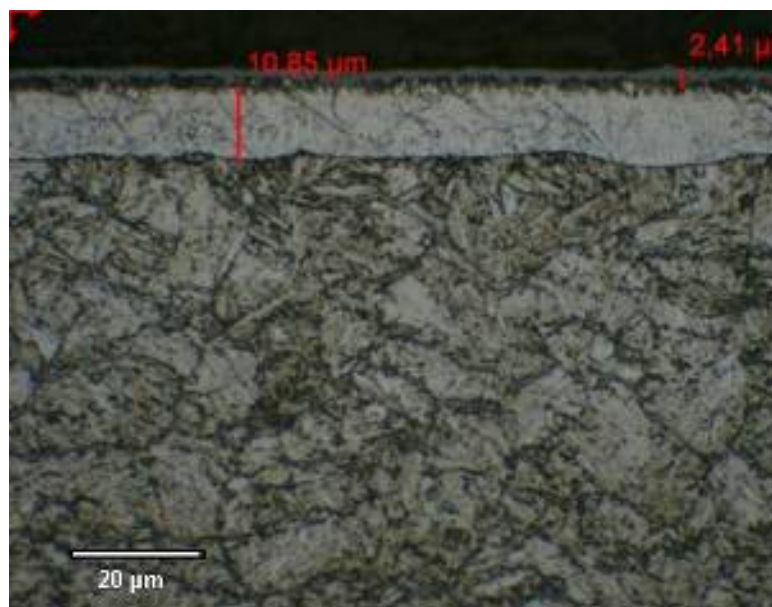


Figura 49. Detalle de la Figura 48. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P15** (90 min).

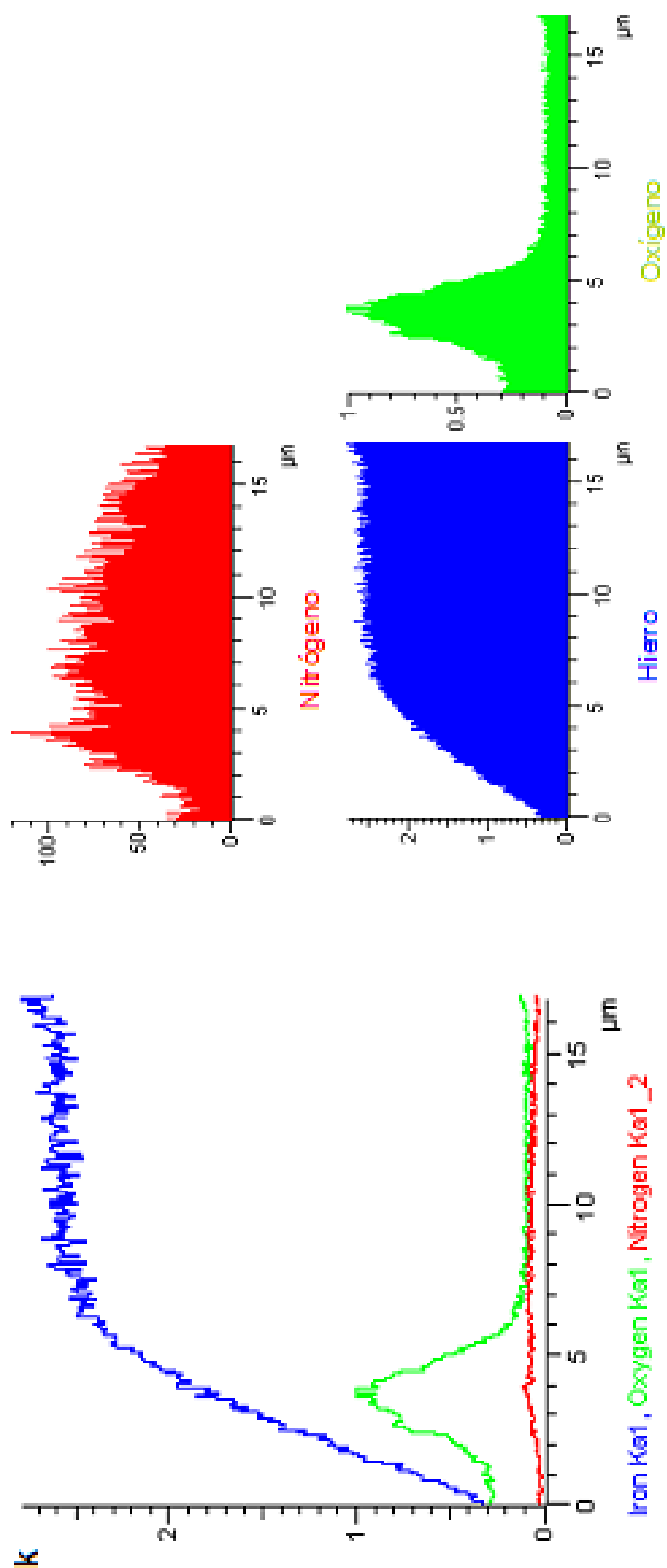


Figura 50. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P15** (90 min).

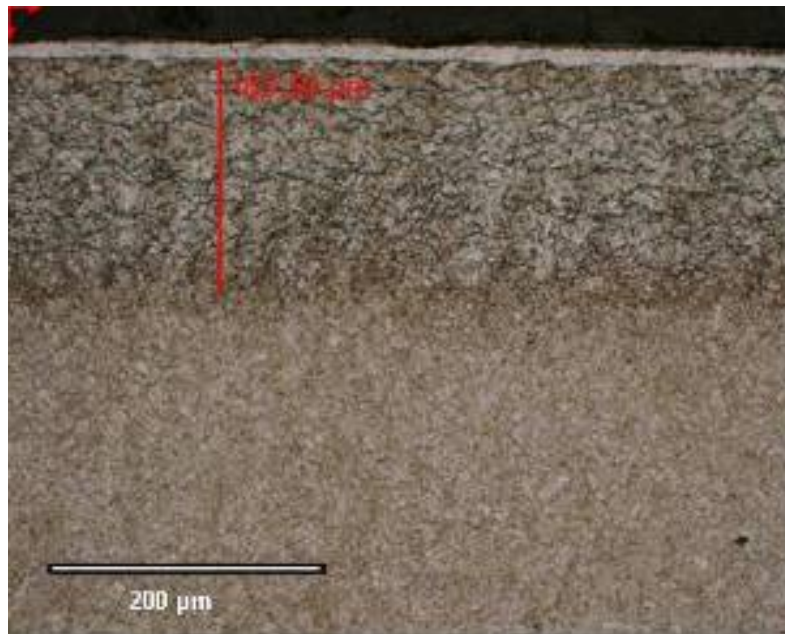


Figura 51. Microestructura del corte transversal de la probeta **P17** (105 min).

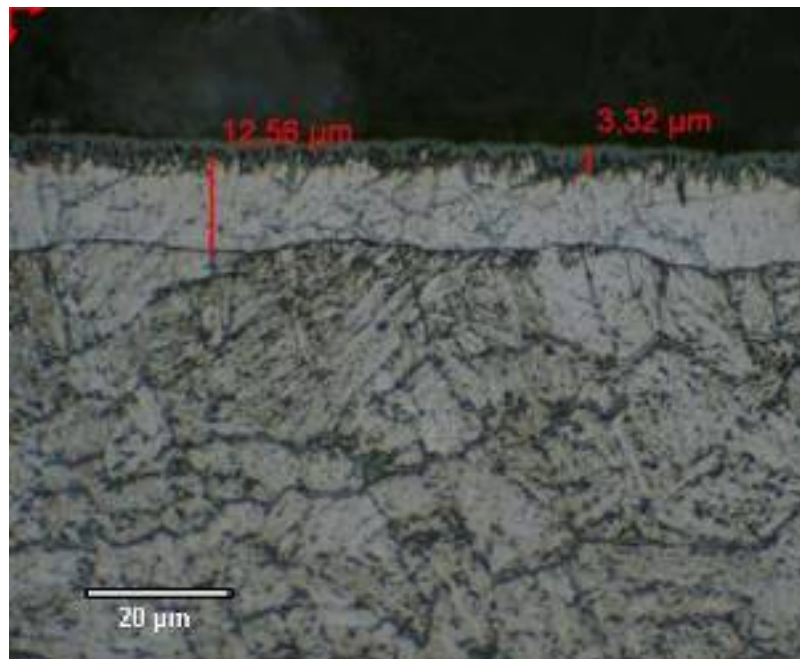


Figura 52. Detalle de la Figura 51. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P17** (105 min).

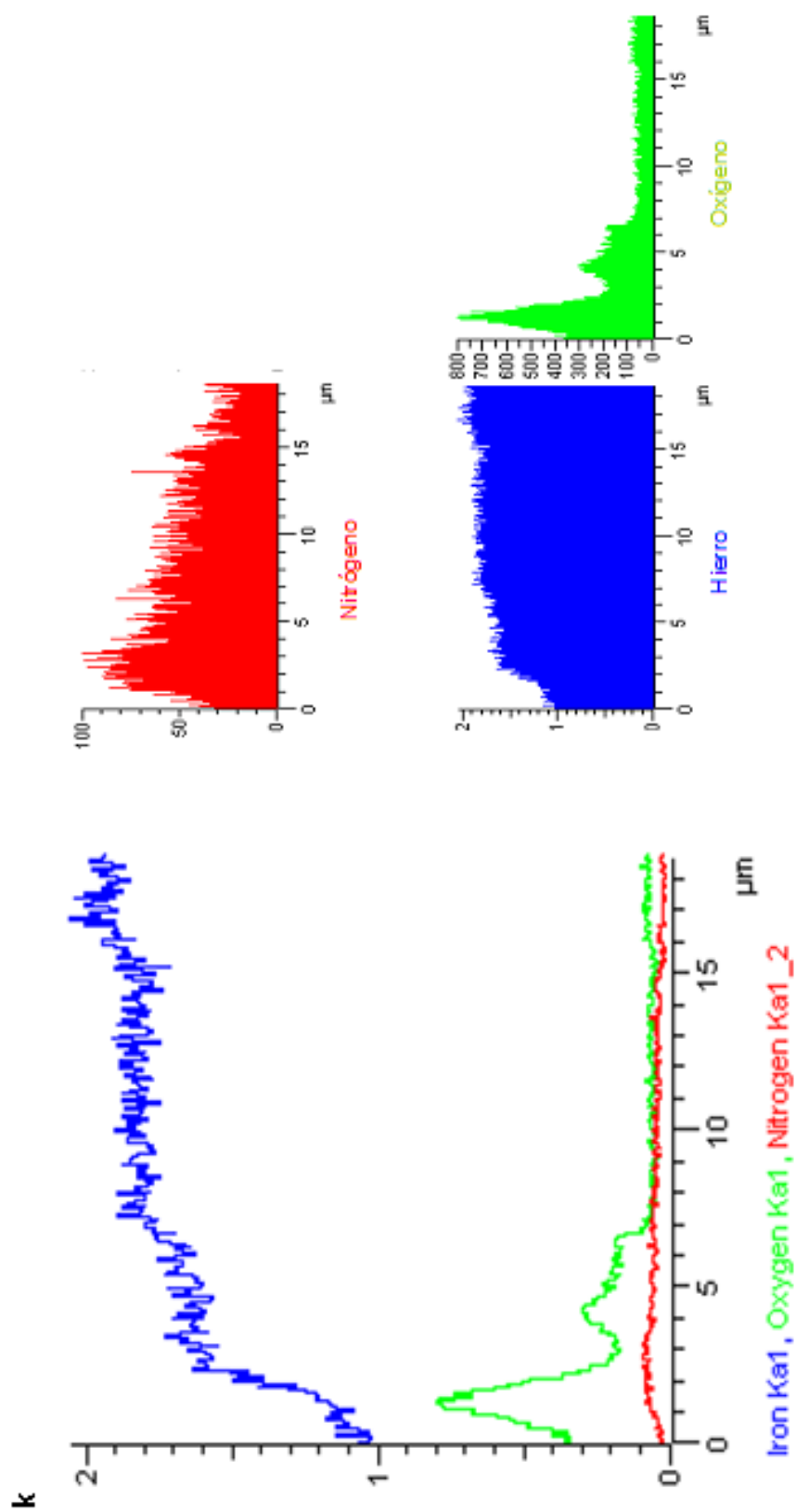


Figura 53. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P17** (105 min).

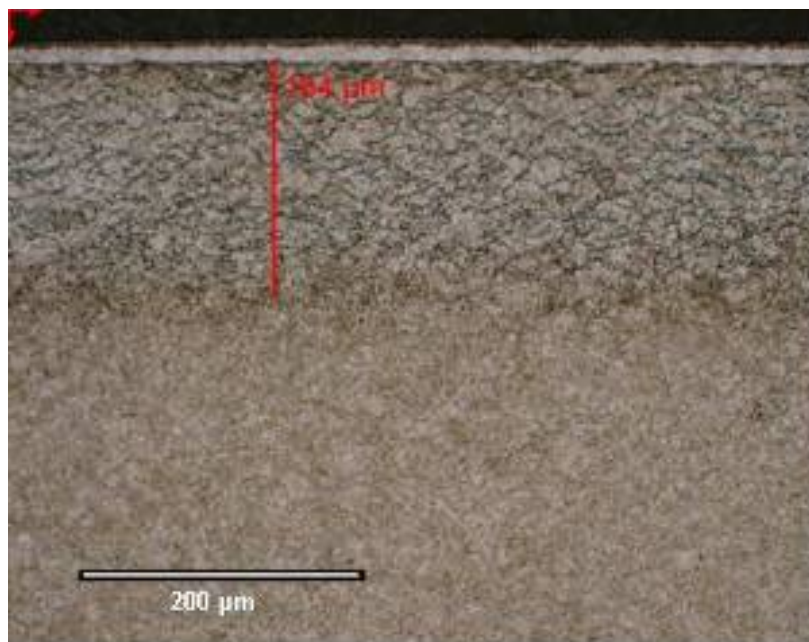


Figura 54. Microestructura del corte transversal de la probeta **P19** (120 min).

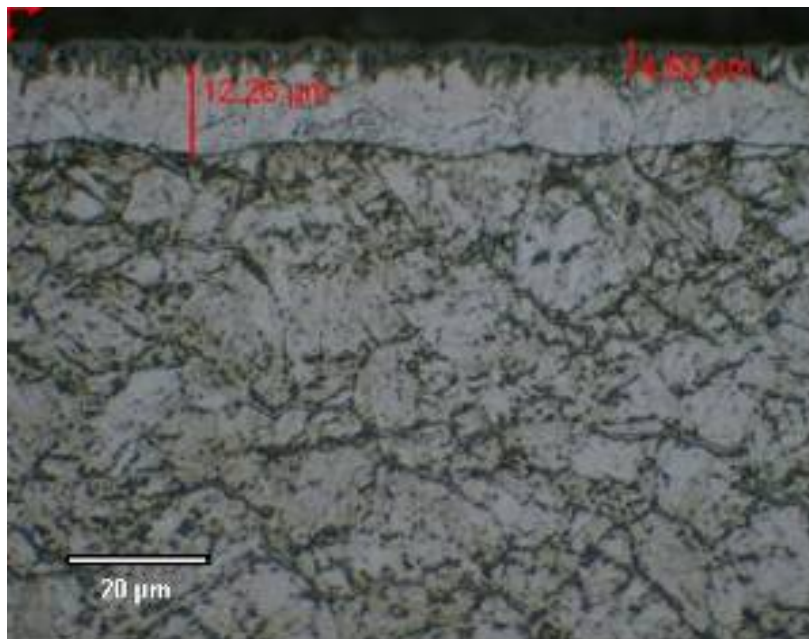


Figura 55. Detalle de la Figura 54. Capa de óxidos y capa blanca de la probeta **P19** (120 min).

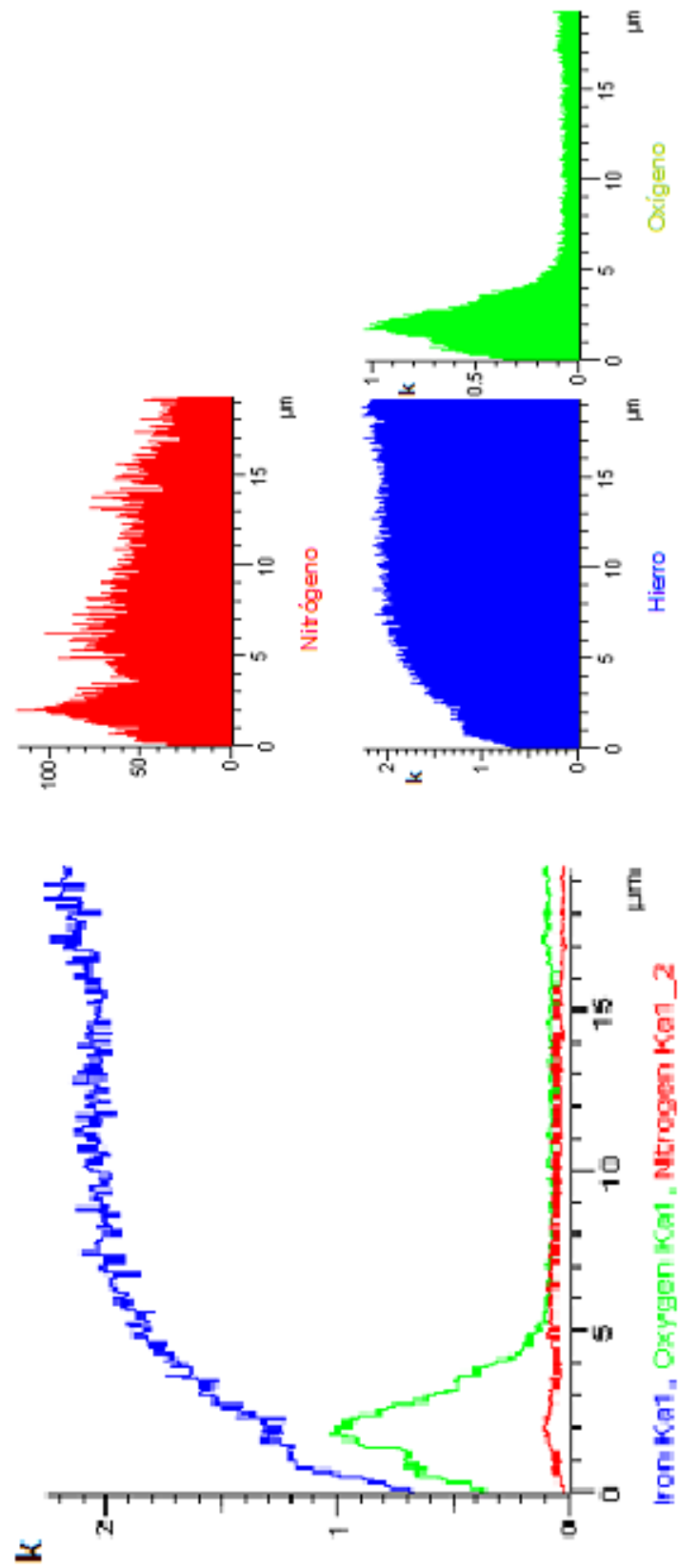


Figura 56. Variación de la concentración de N, O y Fe con la profundidad en la probeta **P19** (120 min).

PROBETA	Espesor ($\pm 0,5$) μm			
	Capa de óxidos	Capa blanca	Zona de difusión	Total capa nitrocarburada
P1 (60 min)	2,4	9,5	125,1	137,0
P3 (75 min)	1,9	11,4	138,9	152,2
P5 (90 min)	4,5	11,4	155,9	171,8
P7 (105 min)	3,5	12,5	159,0	175,0
P9 (120 min)	4,7	13,4	168,0	186,6
P11 (60 min)	2,0	8,7	120,6	131,3
P13 (75 min)	2,6	10,5	136,2	149,3
P15 (90 min)	2,4	10,2	160,0	172,7
P17 (105 min)	3,3	12,6	163,0	179,4
P19 (120 min)	4,7	12,3	164,0	180,9

Tabla 14. Resumen de los espesores obtenidos en cada una de las zonas de la capa nitrocarburada en todas las probetas evaluadas.

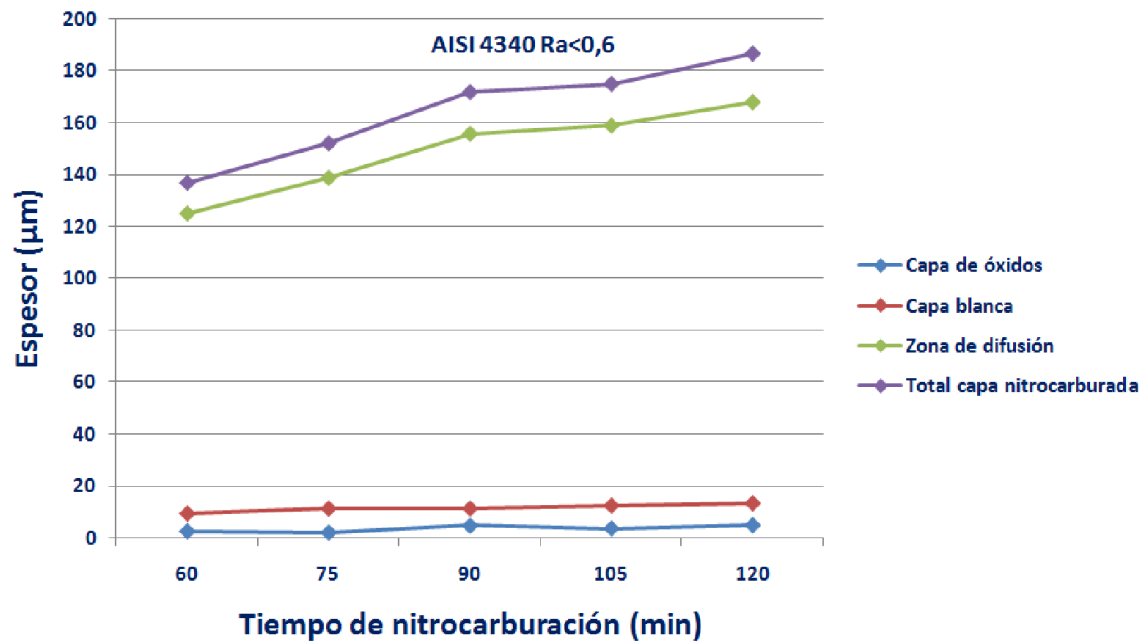


Figura 57. Evolución de los espesores de la capa de óxidos, capa blanca, zona de difusión y total de capa nitrocarburada en el acero AISI 4340 con $Ra < 0,6$ en función del tiempo de nitrocarburación.

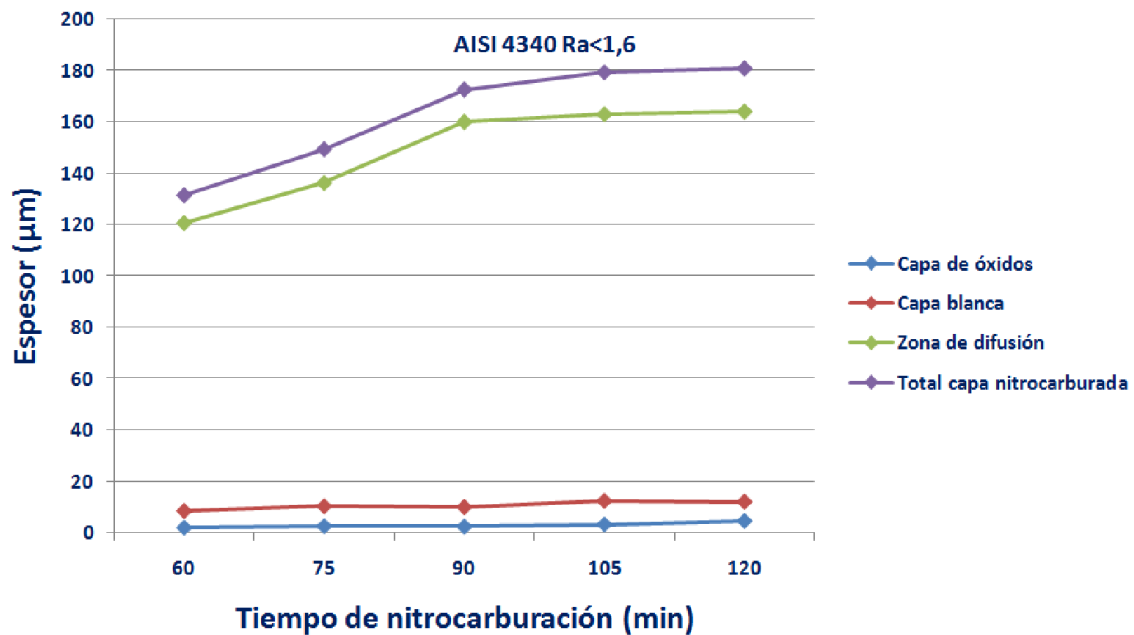


Figura 58. Evolución de los espesores de la capa de óxidos, capa blanca, zona de difusión y total de capa nitrocarburada en el acero AISI 4340 con $Ra < 1,6$ en función del tiempo de nitrocarburation.

4.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por medio de la técnica de difracción de rayos X, se estudió la estequiometría de los nitruros y óxidos de la capa blanca, así como la capa de óxidos superficiales. Los compuestos que podrían estar presentes en las probetas analizadas son los siguientes:

- Magnetita (Fe_3O_4).
- Nitruro de hierro $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$.

En las Figuras 59 a 68 se muestran los espectros de difracción de rayos X obtenidos en la superficie de las todas las muestras evaluadas.

Puede observarse que en todos los casos se obtienen picos correspondientes a magnetita (Fe_3O_4) y a nitruros de hierro tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ como era de esperar. Es importante que no se observen picos correspondientes a hematites (Fe_2O_3), lo cual es indicativo de que se ha realizado correctamente la etapa de pulido intermedio entre el baño de nitrocarburación y el de oxidación, cuyo objetivo principal es precisamente eliminar dicha capa de óxido, ya que sus propiedades de resistencia a la corrosión no son las deseadas. Por otra parte, cabe destacar que no se han encontrado tampoco picos correspondientes a nitruros de hierro tipo $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, nitruro de elevada fragilidad.

Una característica única de las capas que se obtienen en la nitrocarburación en baño de sales es la capa de compuestos monofásica $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$, con un contenido en nitrógeno entre el 6-9% y un contenido en carbono del orden del 1%. En comparación con las capas de nitruros con doble fase ($\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$) que tienen menores concentraciones de nitrógeno, la fase $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ es más dúctil y tiene una mayor resistencia al desgaste y a la corrosión.

Por último, mencionar que los picos obtenidos en el espectro de difracción de rayos X de la probeta P3 (75 *min*) (Figura 60), son de menor intensidad que los obtenidos en el resto de las piezas, debido a la escasa planitud de la muestra analizada, lo que hace que el haz de rayos X no impacte sobre la pieza con el ángulo adecuado.

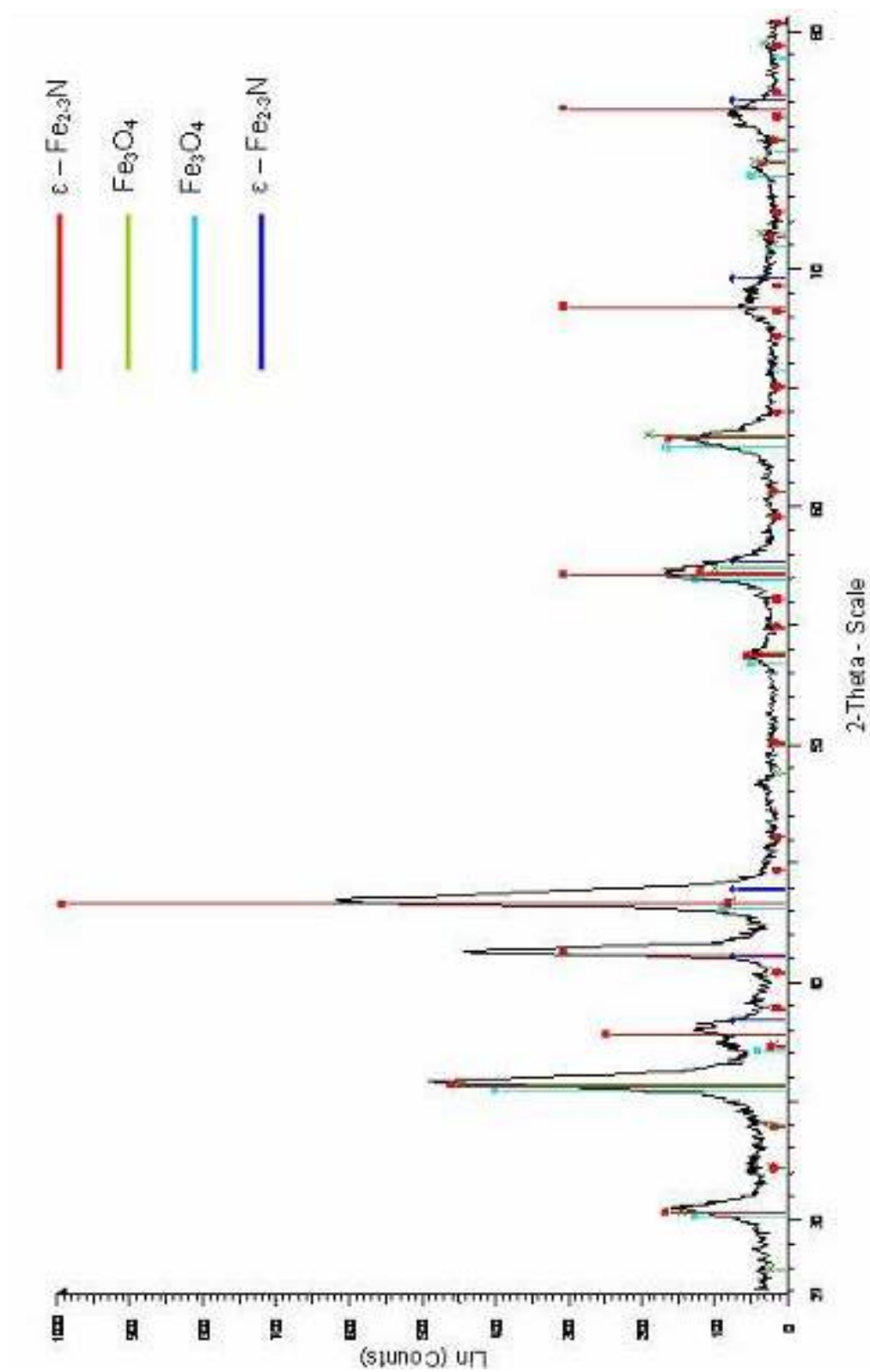


Figura 59. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P1** (60 min)

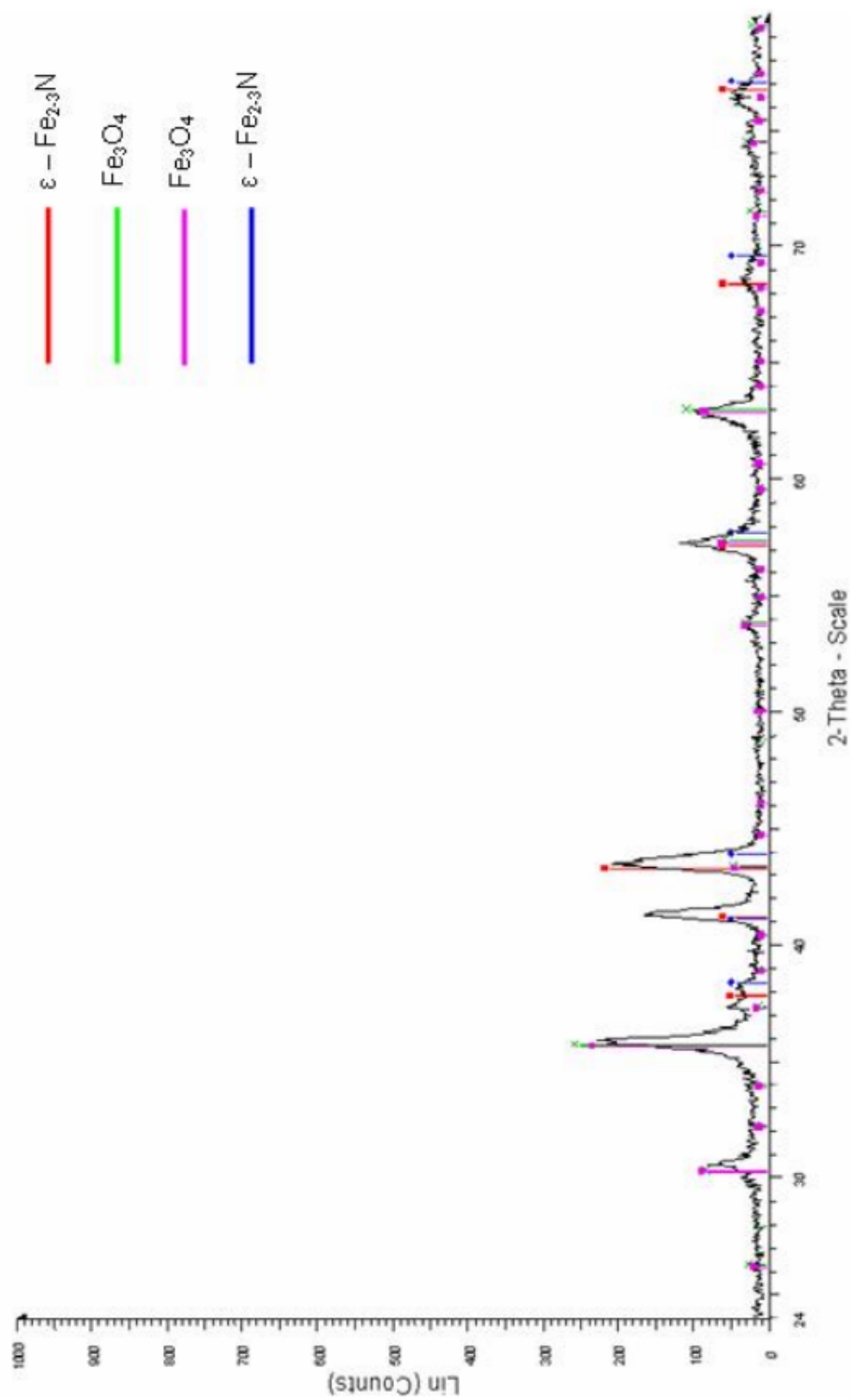


Figura 60. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P3** (75 min)

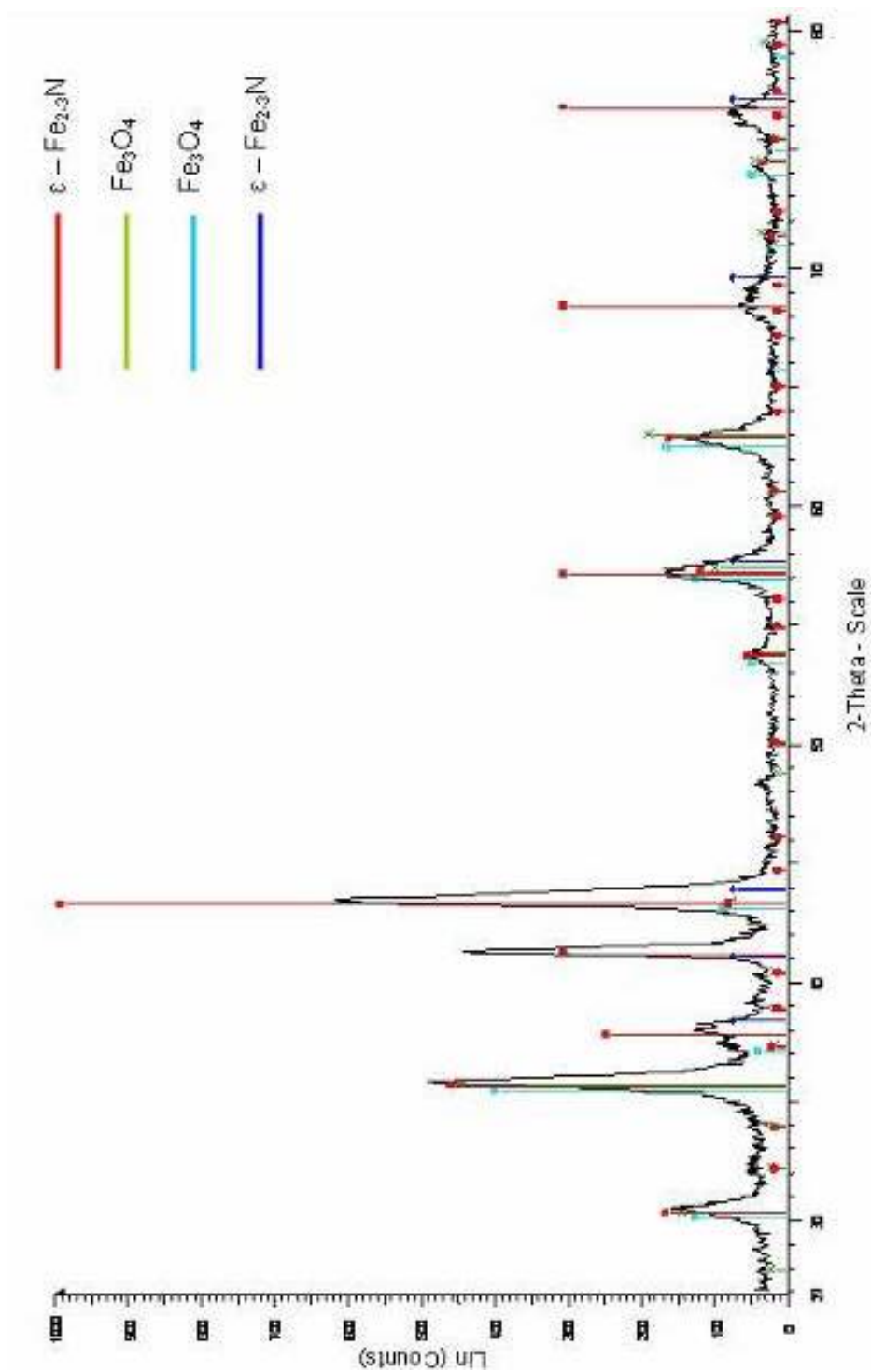


Figura 61. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P5** (90 min)

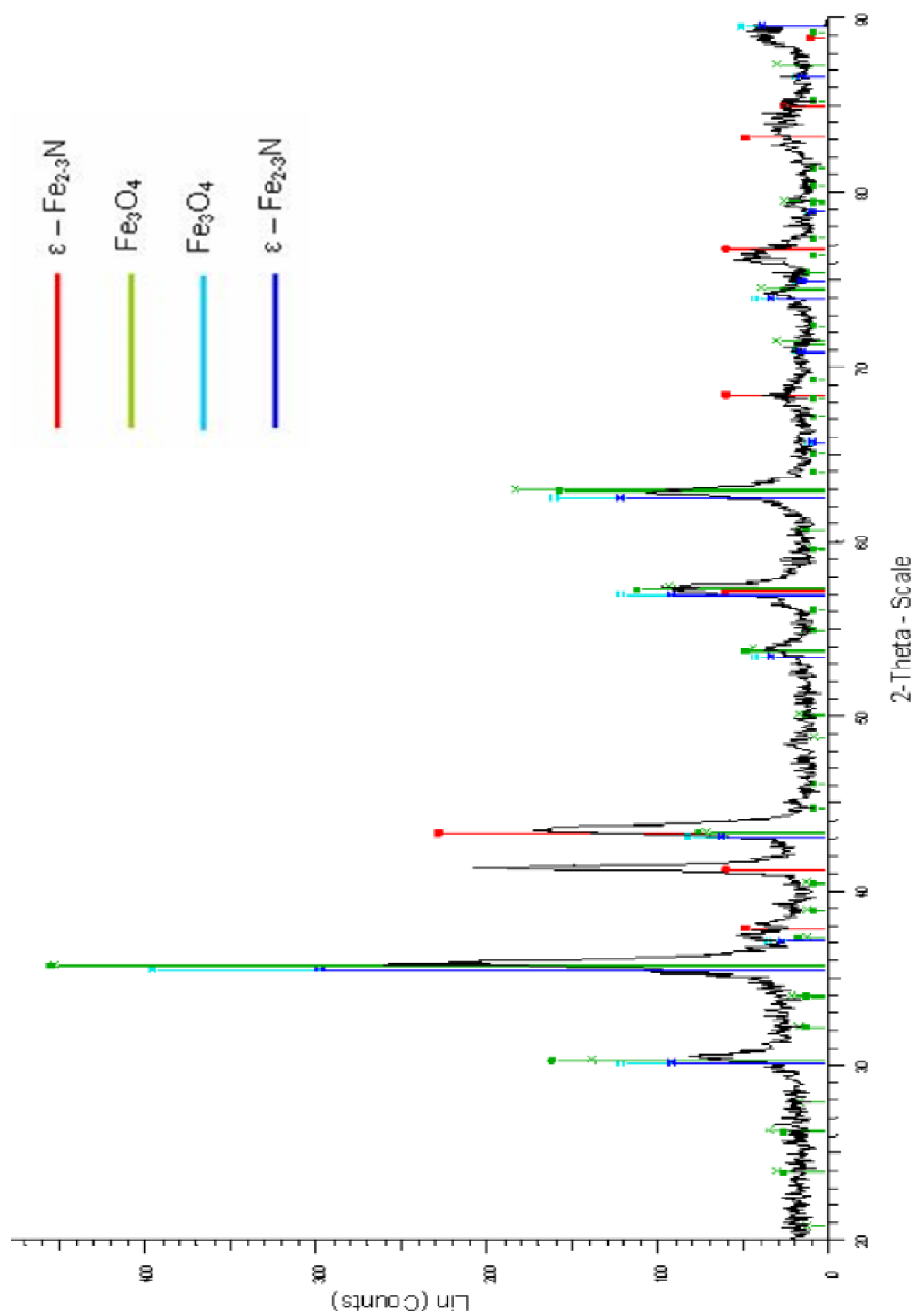


Figura 62. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P7** (105 min)

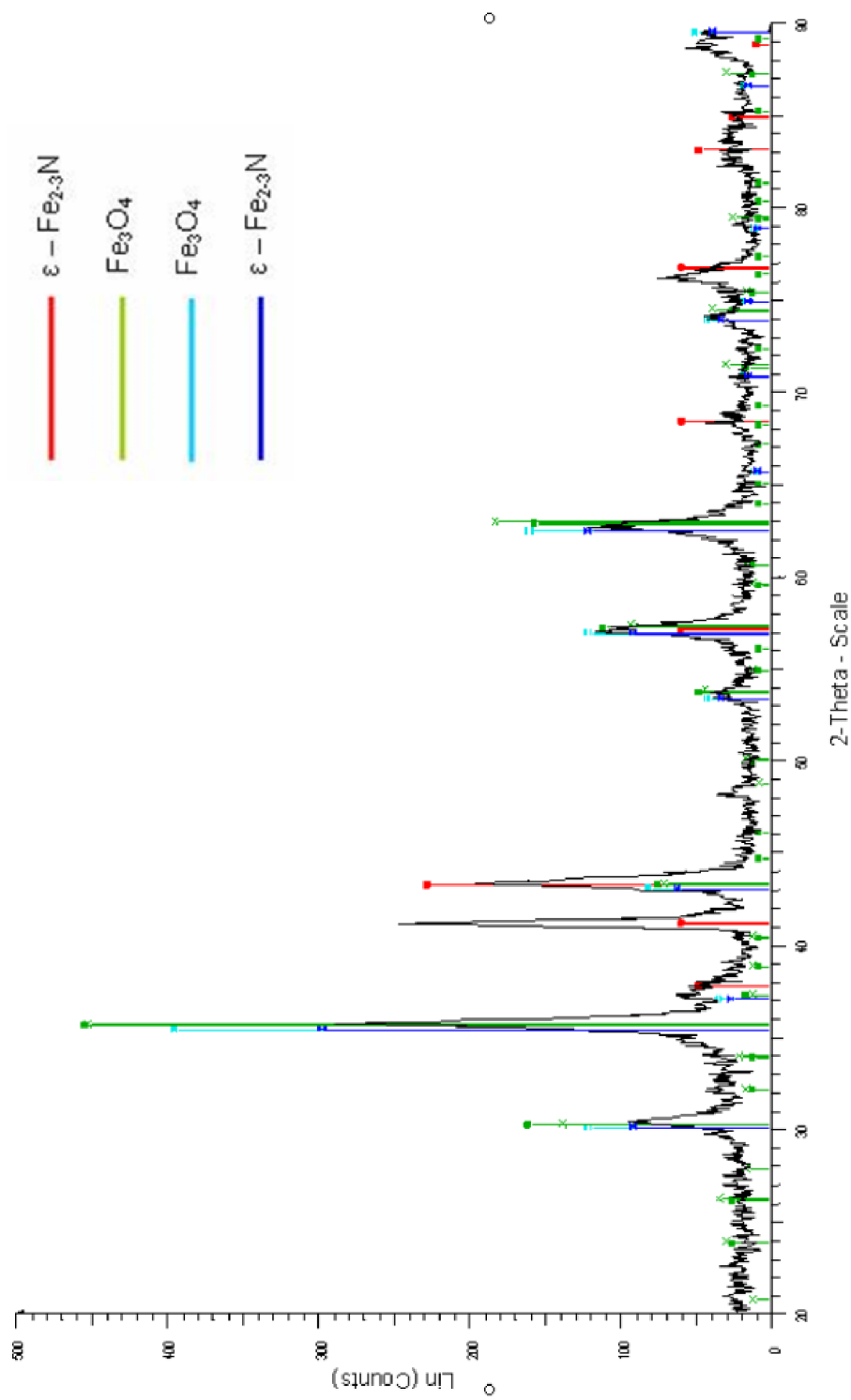


Figura 63. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P9** (120 min)

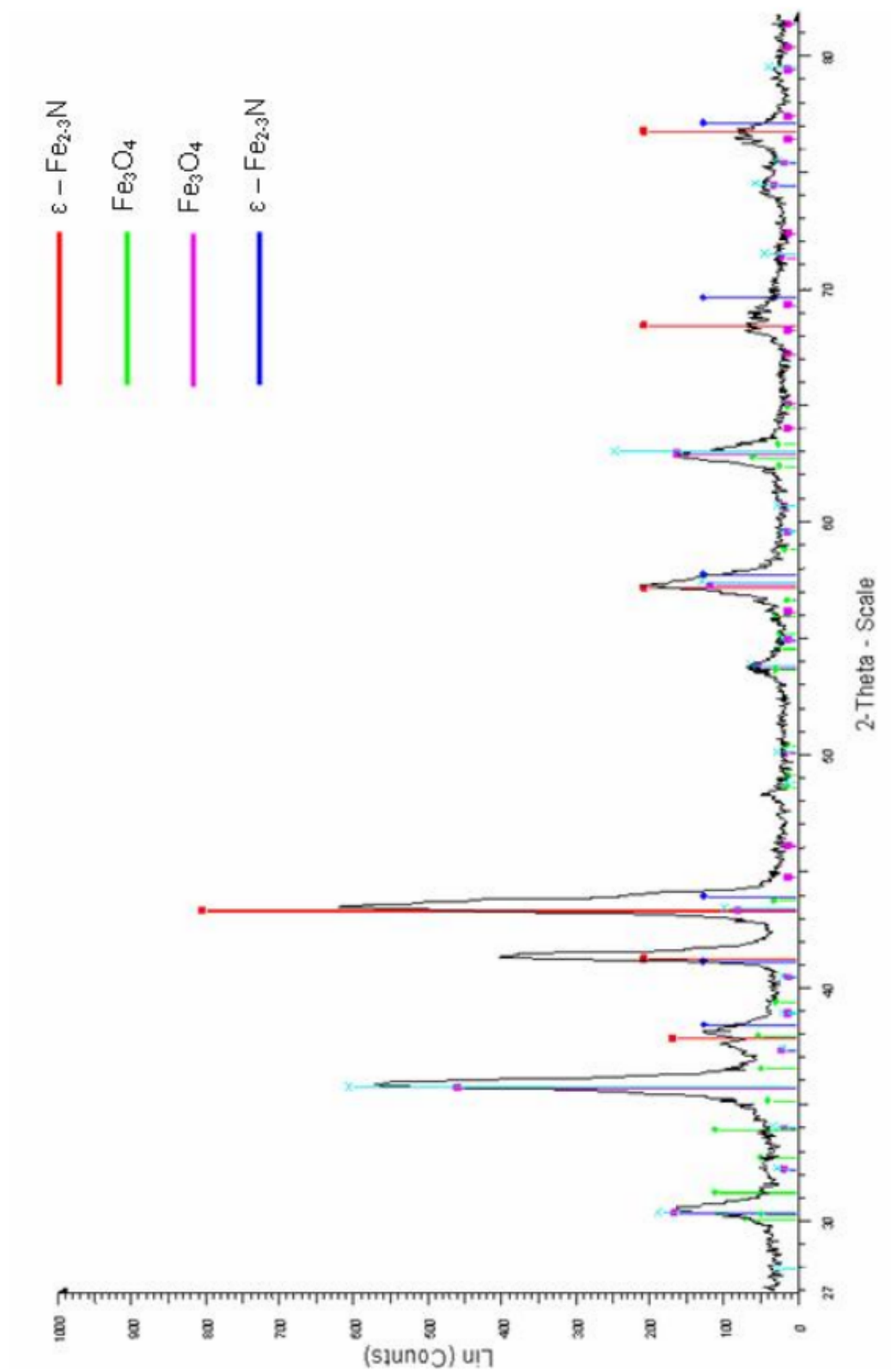


Figura 64. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P11** (60 min)

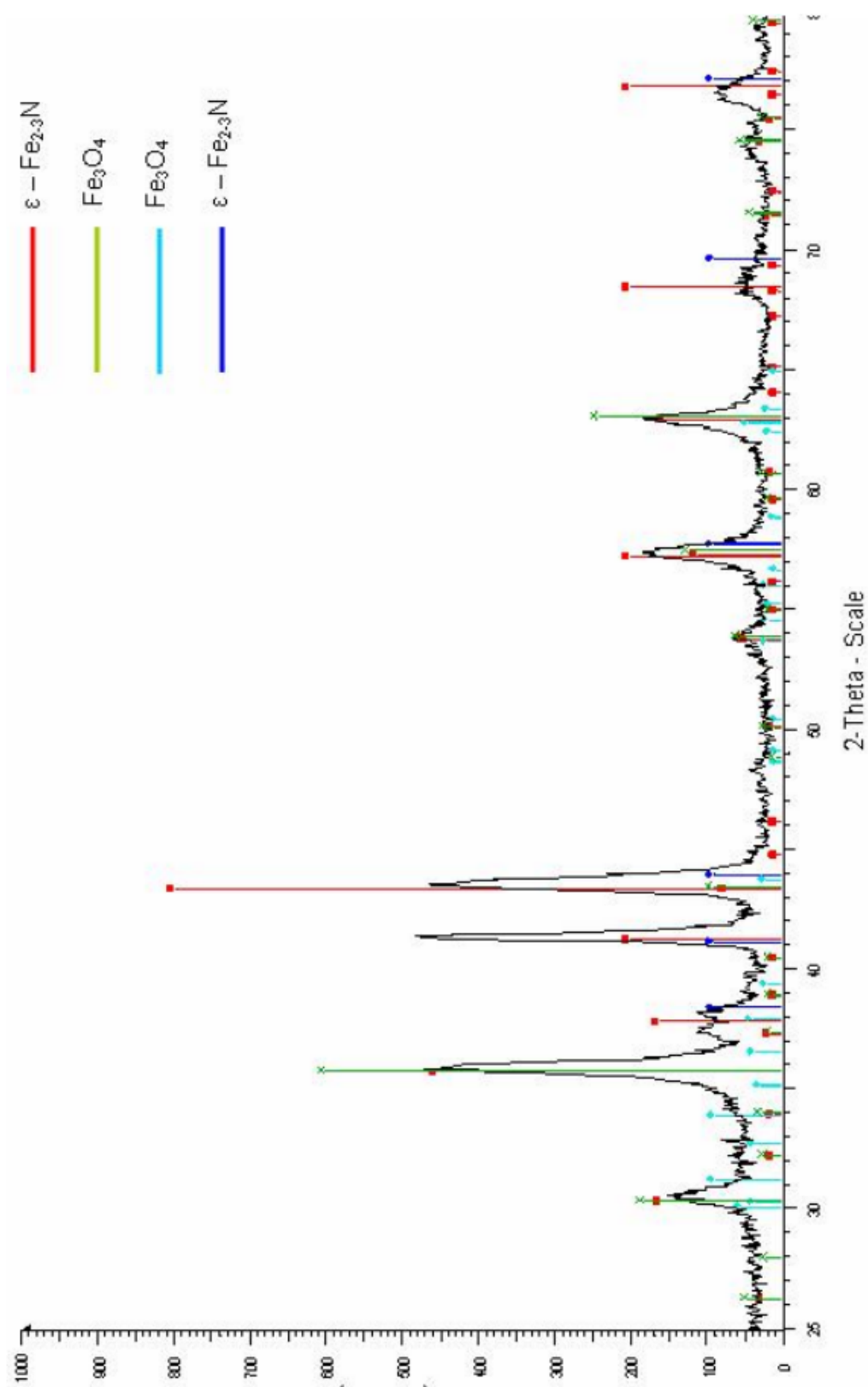


Figura 65. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P13** (75 min)

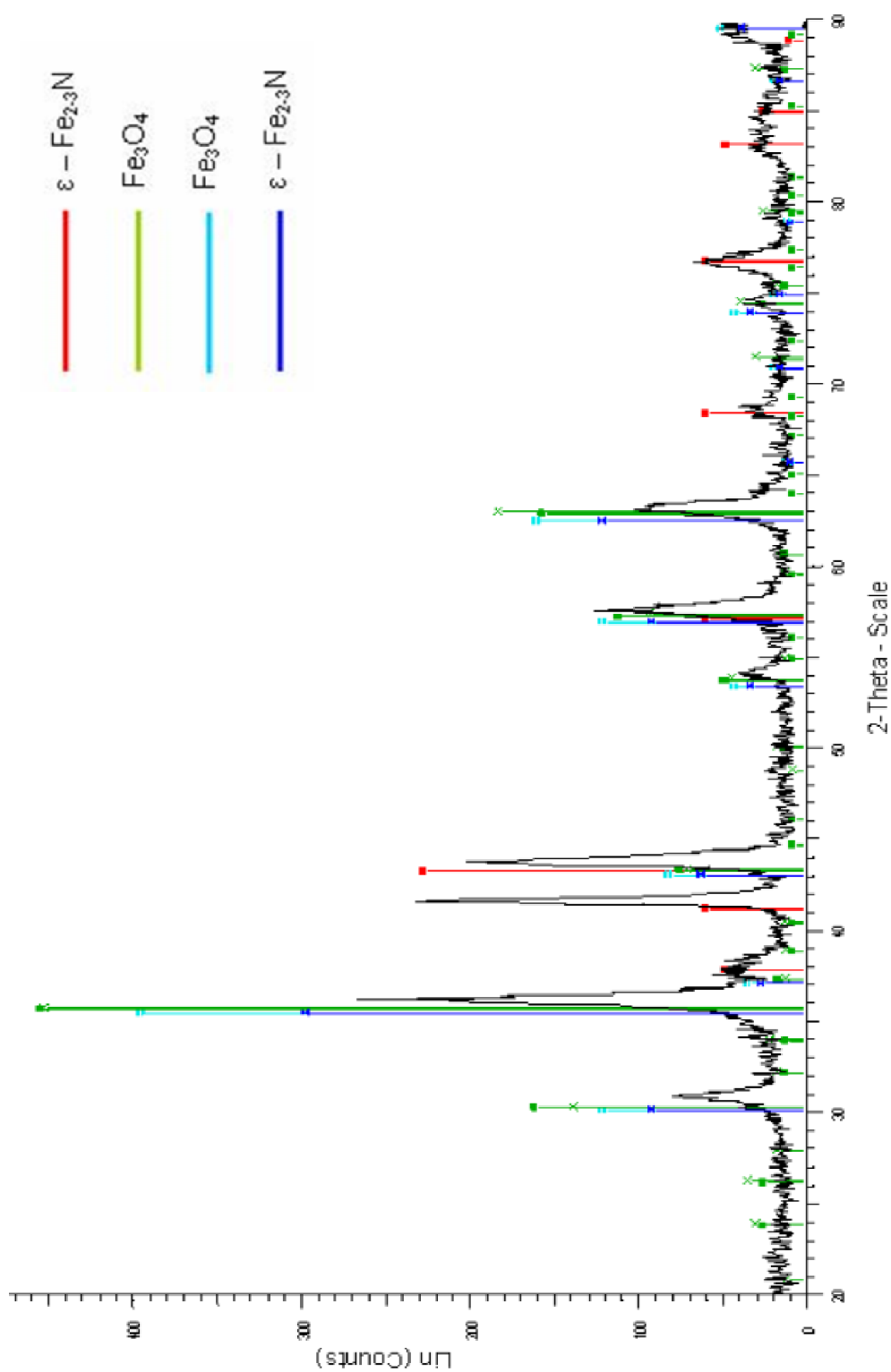


Figura 66. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P15** (90 min)

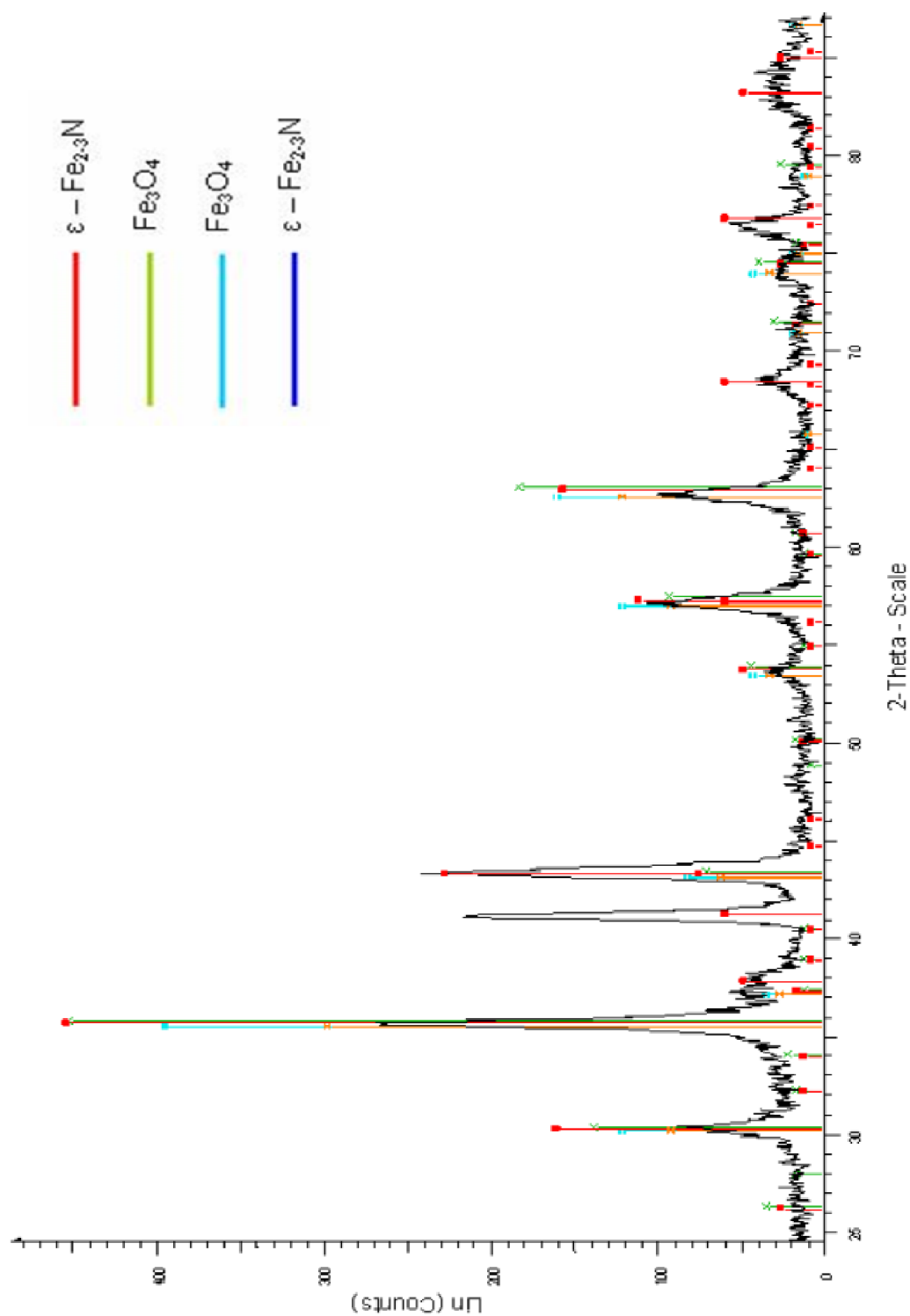


Figura 67. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P17** (105 min)

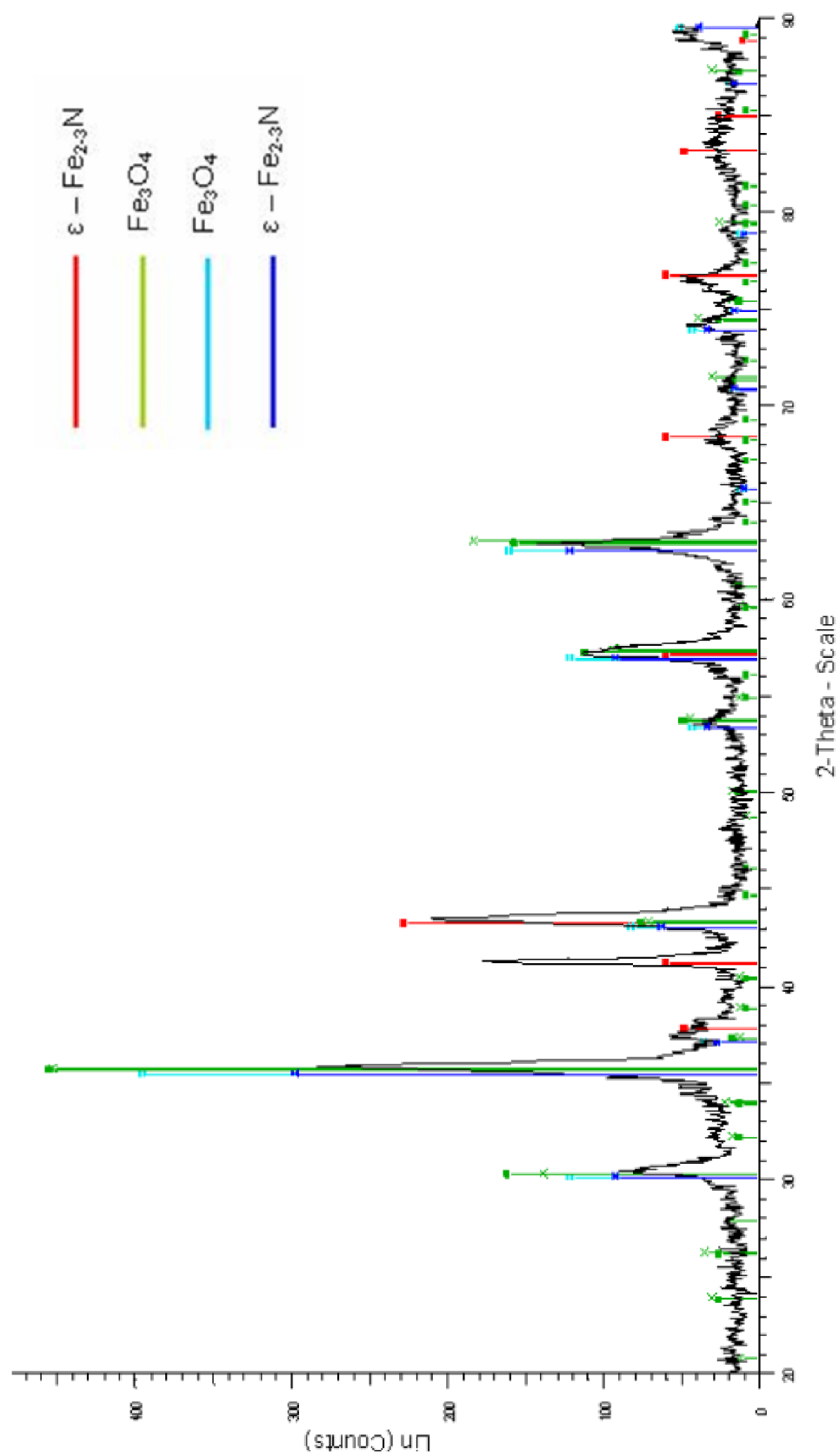


Figura 68. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P19** (120 min)

4.2.3 DUREZA

En la Tablas 15 y 16, se muestran los valores de los barridos de microdurezas realizados en las posiciones que se indican en las distintas micrografías de las Figuras 69 a 78 correspondientes a las probetas nitrocarburadas. Las huellas de dureza se realizaron a escala HV 0,1 a excepción de la huella 0, que se realizó a una escala de HV 0,025 debido al pequeño espesor de la capa de combinación superficial, y poder asegurar así, que únicamente se está evaluando esta capa y no la zona de difusión interior.

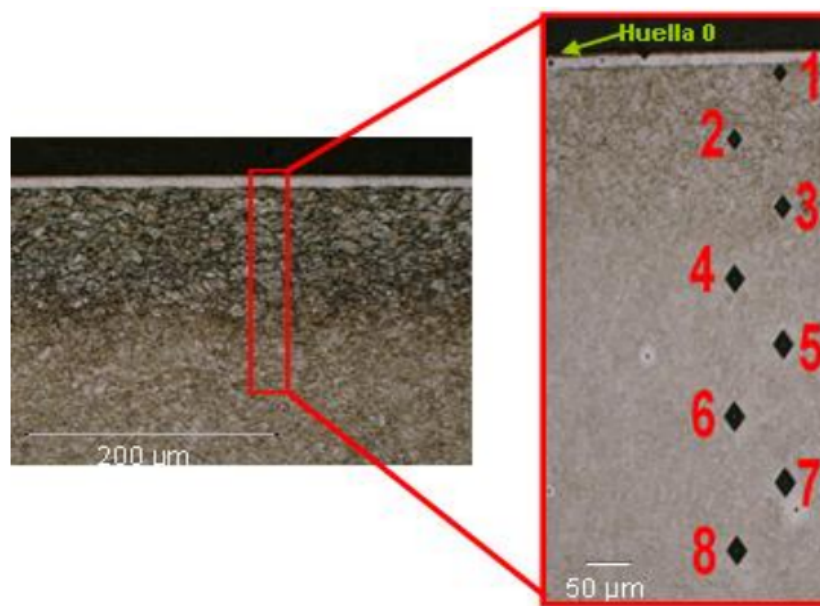


Figura 69. Huellas de microdurezas en la probeta **P1** (60 min).

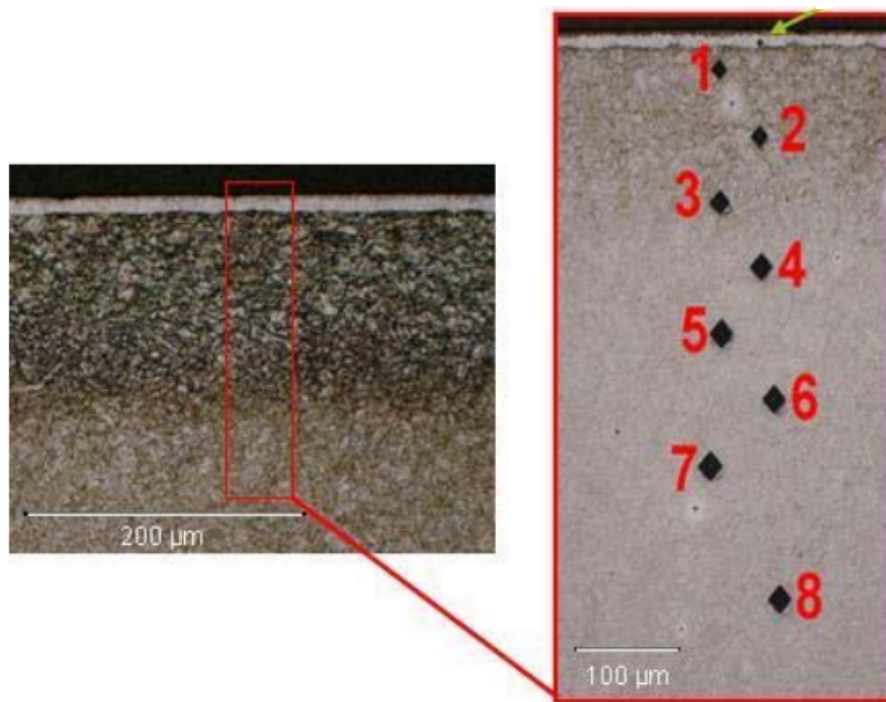


Figura 70. Huellas de microdurezas en la probeta **P3** (75 min).

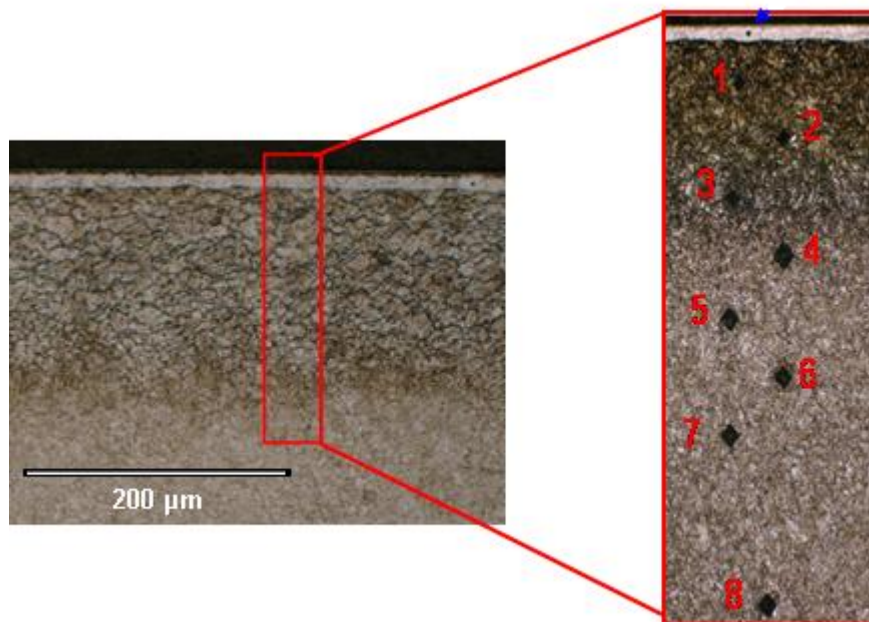


Figura 71. Huellas de microdurezas en la probeta **P5** (90 min).

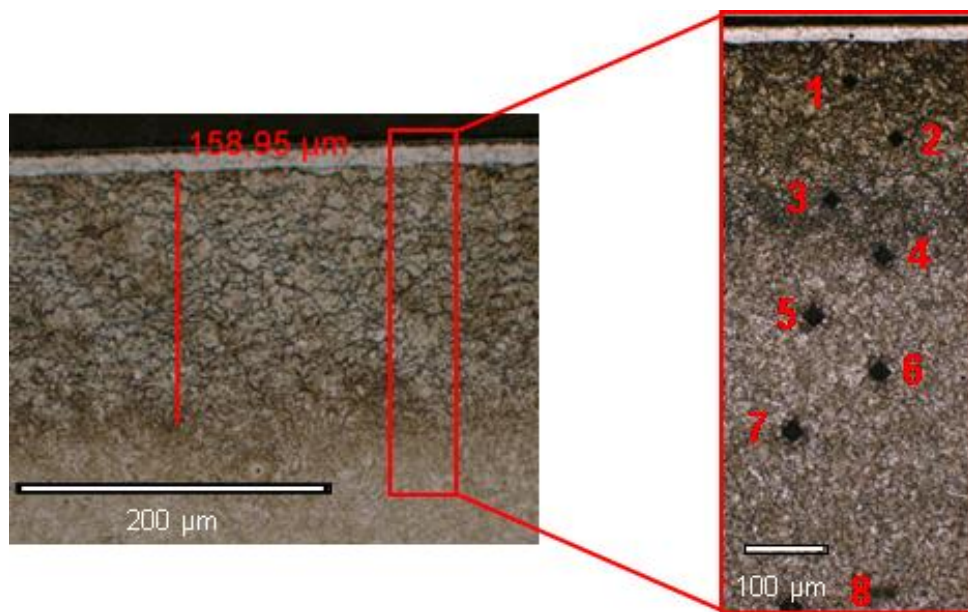


Figura 72. Huellas de microdurezas en la probeta **P7** (105 min).

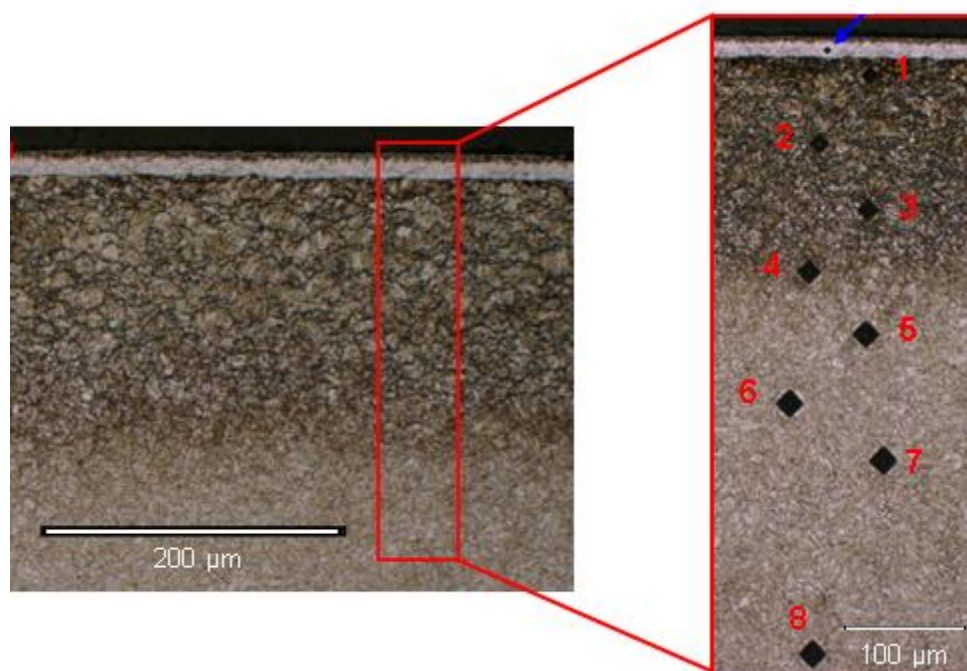


Figura 73. Huellas de microdurezas en la probeta **P9** (120 min).

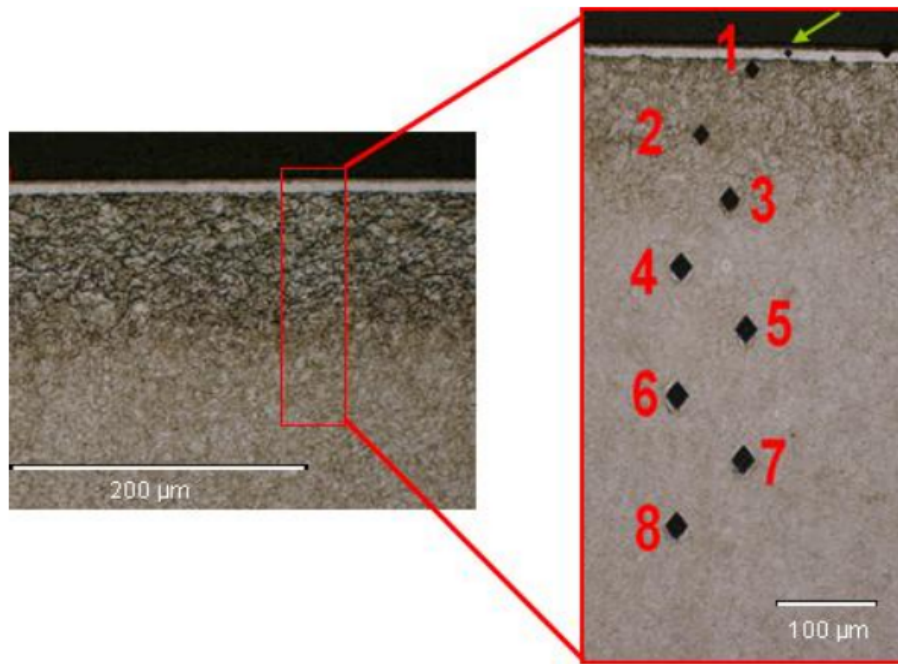


Figura 74. Huellas de microdurezas en la probeta **P11** (60 min).

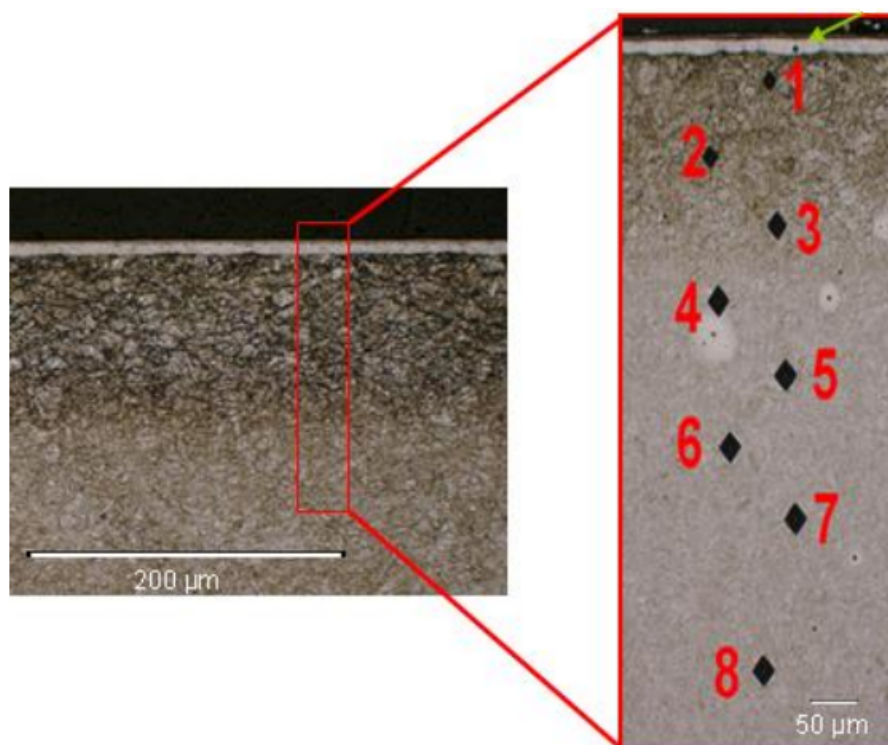


Figura 75. Huellas de microdurezas en la probeta **P13** (75 min).

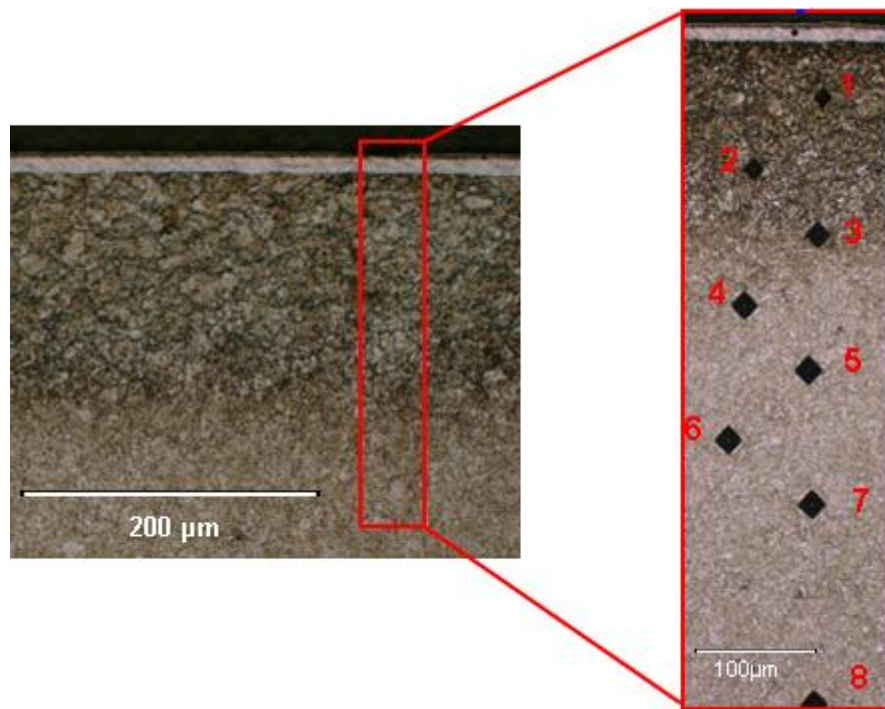


Figura 76. Huellas de microdurezas en la probeta **P15** (90 min).

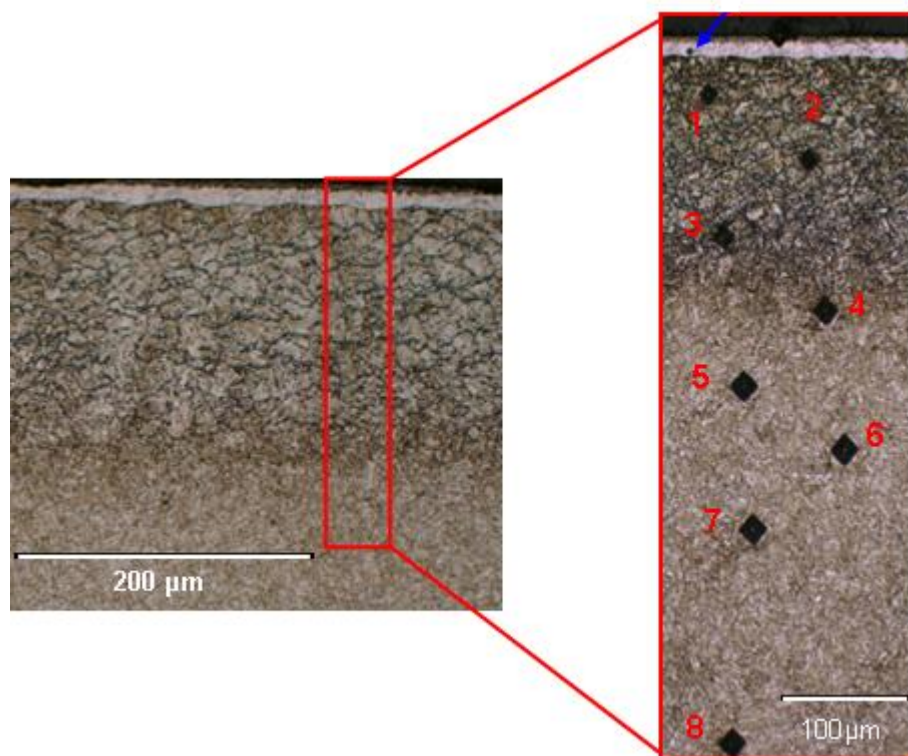


Figura 77. Huellas de microdurezas en la probeta **P17** (105 min).

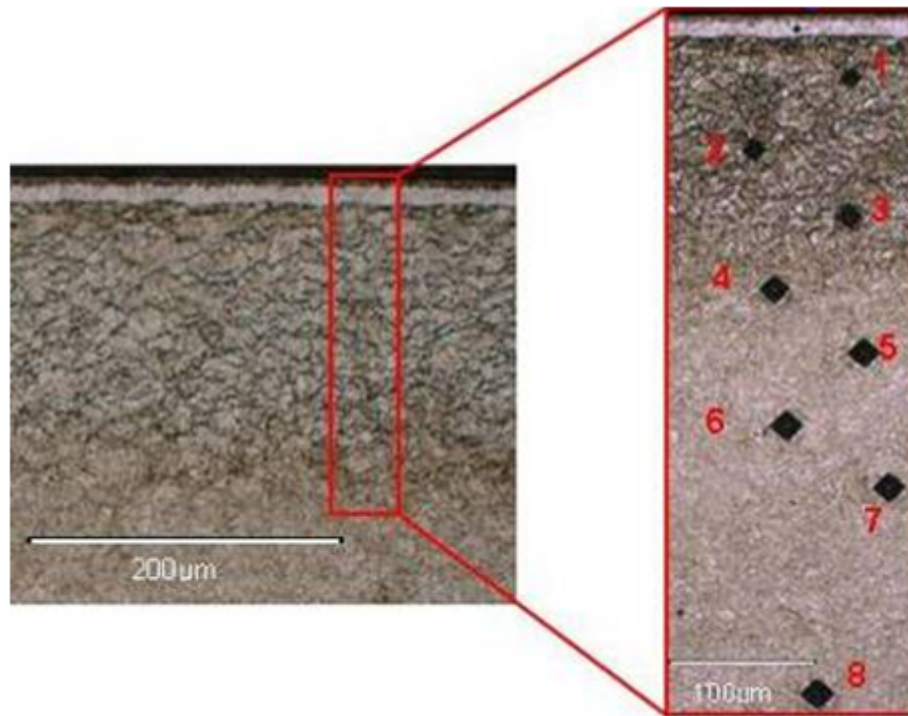


Figura 78. Huellas de microdurezas en la probeta **P19** (120 min).

HUELLA		P1	P3	P5	P7	P9
HV 0,025	0	1050	1111	1018	983	1062
HV 0,1	1	820	807	699	659	757
	2	686	669	658	612	684
	3	574	533	512	527	576
	4	412	393	398	400	489
	5	367	362	374	366	388
	6	355	375	389	374	372
	7	364	362	369	363	356
	8	367	370	378	378	367

Tabla 15. Valores de microdurezas Vickers en la sección transversal de las probetas nitrocarbурadas con rugosidad $<0,6 \mu\text{m}$.

HUELLA		P11	P13	P15	P17	P19
HV 0,025	0	1053	1198	982	1085	908
HV 0,1	1	805	850	732	733	742
	2	676	642	618	629	627
	3	498	501	469	575	547
	4	400	397	397	426	427
	5	390	364	372	367	389
	6	377	390	388	378	386
	7	357	372	368	359	370
	8	375	380	379	378	368

Tabla 16. Valores de microdurezas Vickers en la sección transversal de las probetas nitrocarbурadas con rugosidad $<1,6 \mu\text{m}$.

En los gráficos de las Figuras 79 y 80, se muestra la variación de la dureza desde la superficie exterior, a lo largo de la capa de óxidos, capa de combinación y zona de difusión hasta llegar al metal base. Se observa un comportamiento similar para todas las probetas evaluadas, en las que la dureza varía de forma progresiva desde los 900-1200 HV de la zona más externa hasta valores del orden de 350 HV en el metal base. En el caso de las probetas P3 y P13 (75 minutos), se observa que la dureza en superficie es ligeramente superior (1150-1200 HV 0,025) a la obtenida en la misma zona de las probetas restantes.

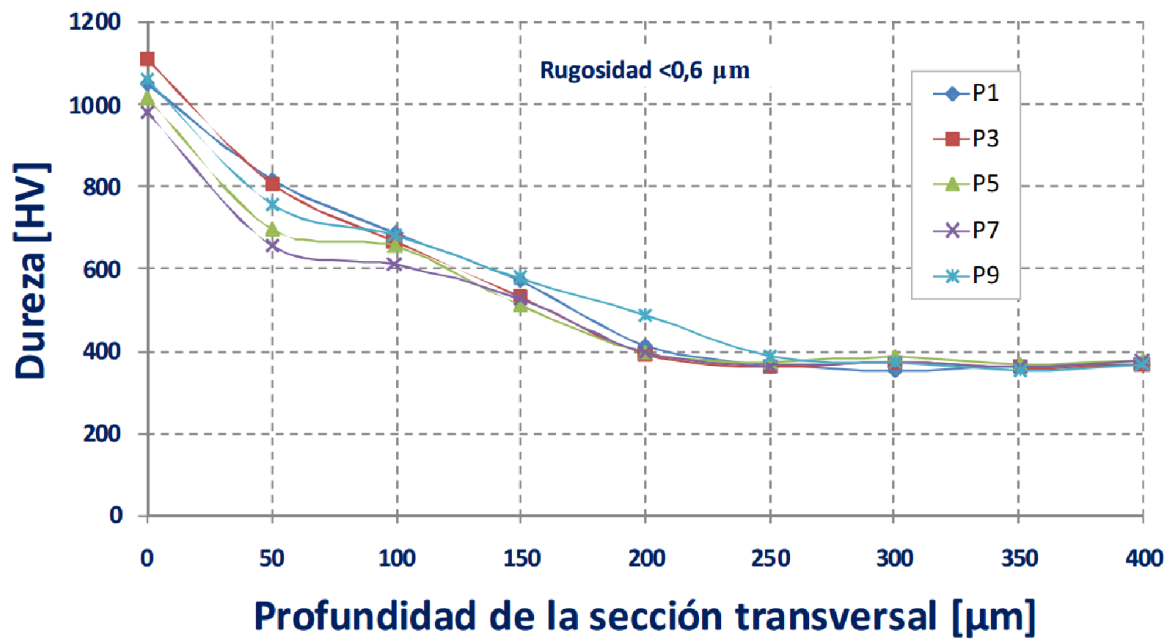


Figura 79. Variación de durezas en la sección transversal de las probetas nitrocarburadas con rugosidad <0,6 μm .

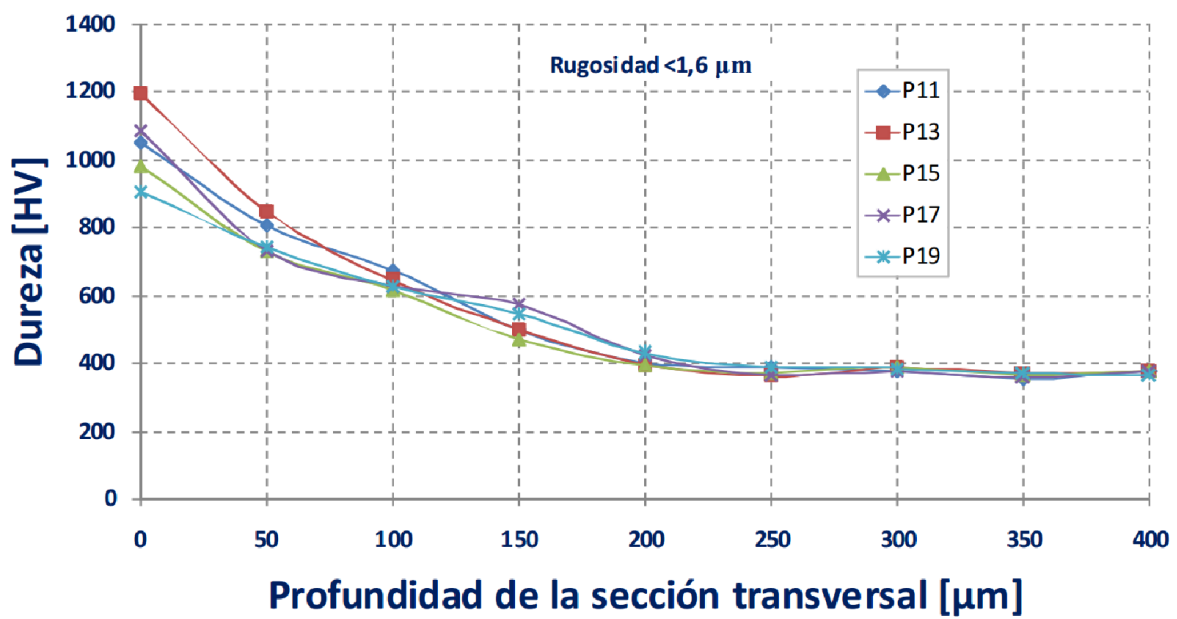


Figura 80. Variación de durezas en la sección transversal de las probetas nitrocarburadas con rugosidad <1,6 μm .

4.2.4 ADHESIÓN

Para determinar si el tipo de crecimiento de la capa de óxido observado en el apartado 4.2.1 Caracterización microestructural influye en la adhesión de éste al sustrato, se realizaron ensayos de rayado sobre las distintas probetas.

El ensayo de rayado, consiste en el desplazamiento de un indentador tipo Rockwell, en contacto con la superficie de la muestra, en sentido paralelo a ésta. Convencionalmente, estos ensayos emplean la aplicación de una carga creciente hasta la detección del fallo del material. Las cargas a las que dichos fallos ocurren se denominan *cargas críticas de rotura* y se denotan con las siglas L_c , acompañadas de un subíndice “n” que se corresponde con el número de fallo presente en el sistema sustrato-recubrimiento ordenado de menor a mayor gravedad. En la Tabla 17 se recogen los parámetros de ensayo empleados.

Condiciones de ensayo	
Radio del indentador Rockwell	50 μm
Carga aplicada	20 N
Velocidad de carga	5 N/s
Longitud total	1,9 mm

Tabla 17. Condiciones de ensayo empleadas en el ensayo de rayado.

El fallo puede detectarse atendiendo a diversos criterios:

- Un cambio brusco en el desplazamiento del indentador.
- Un cambio brusco en la fuerza de fricción entre el diamante y la superficie.

- La observación óptica del trazado de la huella.
- Liberación repentina de energía acústica.

El criterio óptico es el que prima habitualmente.

En la Figura 81 se muestra la evolución de los parámetros en el transcurso del ensayo de rayado, mientras que en la Figura 82 se muestra la delaminación del óxido superficial. Se puede observar cómo se produce la rotura de la capa de óxido para una longitud de ensayo de aproximadamente 1,20 mm y una fuerza normal de 12,80 N en la probeta nitrocarburada durante 60 minutos. Esto se puede comprobar con claridad por un aumento abrupto de la profundidad de penetración, así como la débil emisión acústica (véase parte inferior de la gráfica) a los valores antes mencionados.

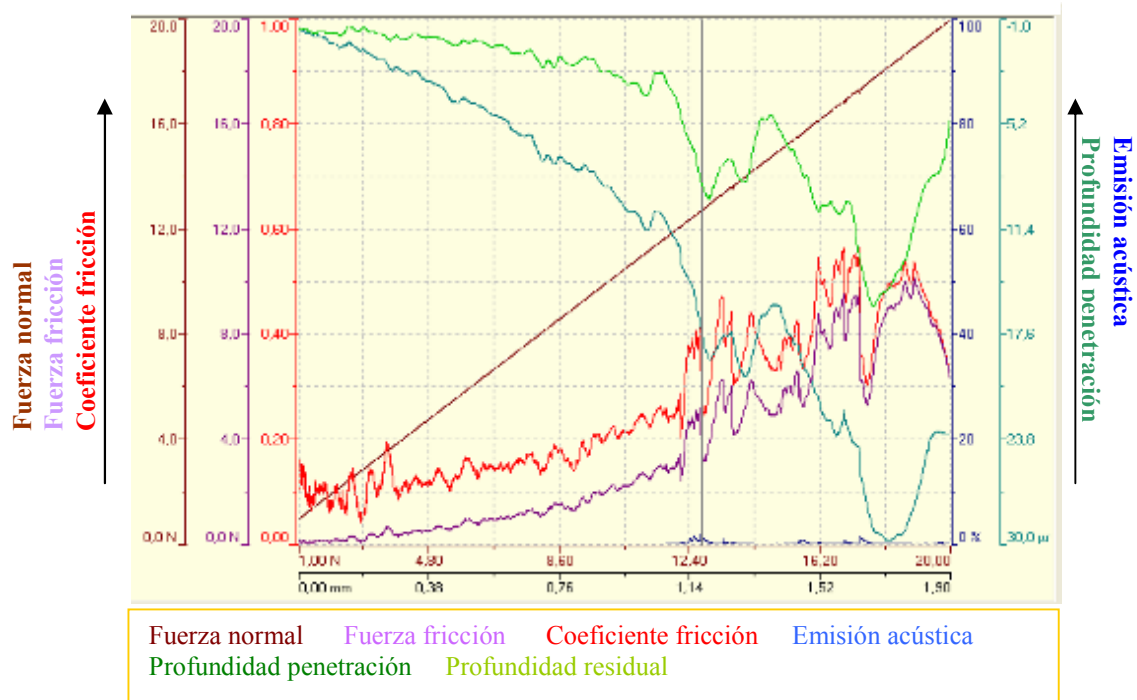


Figura 81. Parámetros monitorizados en el transcurso del ensayo de rayado para la probeta nitrocarburada durante 60 minutos (P1). Se representa la fuerza de fricción (N), coeficiente de fricción, profundidad de la penetración (μm) y emisión acústica en porcentaje frente a la longitud del ensayo (mm) y la fuerza normal (N).



Figura 82. Delaminación del óxido superficial observado por microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la Figura 83, se muestra un histograma en el que se representan las cargas cíclicas para la delaminación del óxido de hierro en función del tiempo de tratamiento. Se observa que las diferencias entre las cargas críticas no son muy significativas, teniendo en cuenta que el ensayo en sí mismo lleva asociada una dispersión considerable de datos, relacionada con numerosos factores como puede ser la subjetividad asociada a la determinación visual de las cargas críticas, entre otros.

Cabe señalar, también, que el acabado superficial de las probetas puede jugar un papel importante, si bien en todos los casos las medidas se han realizado a unos 45° de las líneas de acabado superficial y se ha encontrado una gran consistencia entre las repeticiones realizadas. En cualquier caso, parece claro que no existe una relación clara entre el tiempo de tratamiento y la adhesión del óxido. En este sentido, cabe señalar que según lo visto con anterioridad, se había encontrado una ligera tendencia que indicaba que el espesor del óxido aumenta con el tiempo de nitrocarburoción. Esto es debido al aumento de la porosidad de la capa blanca subyacente, que conlleva una mayor área superficial en contacto con las sales de oxidación. Sin embargo, ni el espesor del óxido ni el aumento de la porosidad de la capa blanca, parecen influir de manera clara sobre la adhesión del óxido al sustrato.

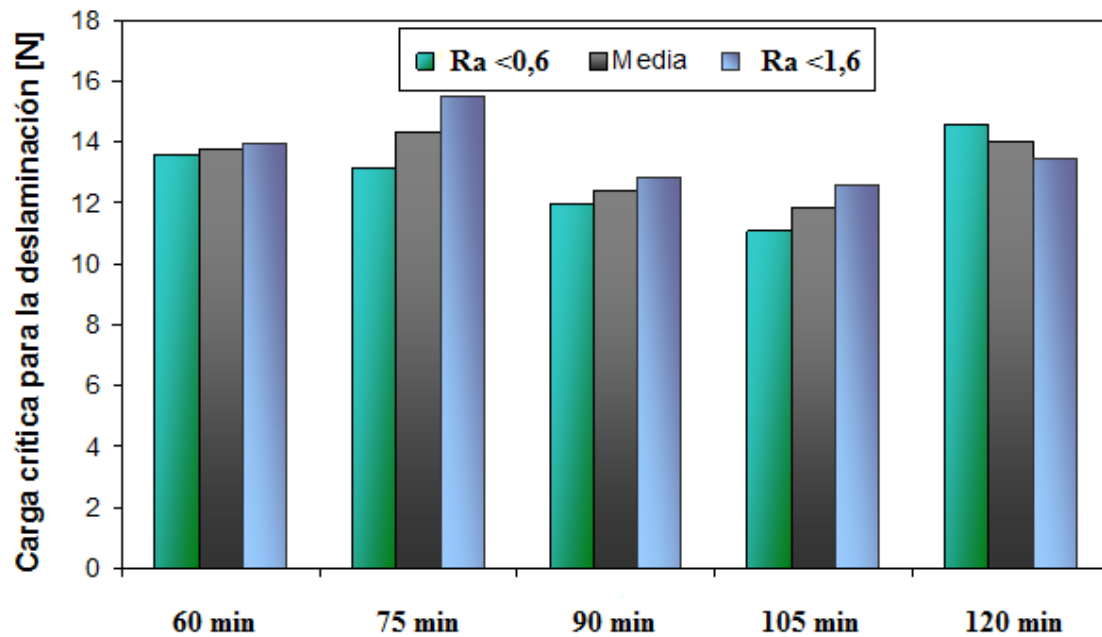


Figura 83. Cargas críticas para la delaminación del óxido de hierro en función del tiempo de mantenimiento en el baño de TENIFER® QPQ de las probetas de AISI 4340 + QT.

4.2.5 RESISTENCIA AL DESGASTE

Las condiciones de ensayo para la determinación del coeficiente de fricción y resistencia al desgaste, difieren, únicamente, en el tipo de pin empleado y carga aplicada en el ensayo. En la Tabla 18, se resumen los distintos parámetros utilizados. En la Tabla 19 se indican los valores del ratio específico de desgaste, k , en $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ obtenidos para las muestras ensayadas. Dichos valores se han calculado utilizando la siguiente expresión (ecuación de Archard) [136]:

$$k = \Delta V / F_N \cdot L \quad (15)$$

Siendo:

- k : Coeficiente de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$).
- ΔV : Pérdida de volumen de la probeta (mm^3).
- F_N : Fuerza normal aplicada en el contacto (N).
- L : Distancia de deslizamiento durante el ensayo (m).

El volumen desgastado se ha calculado mediante perfilometría de contacto, y los valores de fuerza normal aplicada en el contacto y distancia de deslizamiento son 10 N y 500 m respectivamente.

Cabe señalar, que cada uno de estos ensayos se ha realizado tres veces con cada contraparte estática para asegurar la reproducibilidad de los resultados obtenidos.

Parámetro	Valores (Desgaste)	Valores (Fricción)
Velocidad lineal (m/s)	0,10	0,10
Distancia recorrida (m)	250	250
Velocidad angular (rpm)	273	273
Número de ciclos	11375	11375
Carga normal (N)	10	1
Contraparte dinámica	Probetas y metal base	Probetas y metal base
Contraparte estática	Al_2O_3	100Cr6
Tipo de contacto	Bola sobre plano	Bola sobre plano
Temperatura (°C)	25 °C	25 °C

Tabla 18. Parámetros empleados en la determinación del coeficiente de fricción y resistencia al desgaste.

Probeta	Coefficiente de desgaste k ($\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$)	Volumen desgastado, mm^3
Material base	$4,41 \cdot 10^{-04}$	2,20
P1	$1,84 \cdot 10^{-05}$	0,09
P3	$2,03 \cdot 10^{-05}$	0,10
P5	$1,86 \cdot 10^{-05}$	0,09
P7	$1,95 \cdot 10^{-05}$	0,09
P9	$1,75 \cdot 10^{-05}$	0,08
P11	$2,06 \cdot 10^{-05}$	0,10
P13	$1,55 \cdot 10^{-05}$	0,08
P15	$2,06 \cdot 10^{-05}$	0,10
P17	$1,47 \cdot 10^{-05}$	0,07
P19	$1,80 \cdot 10^{-05}$	0,09

Tabla 19. Volumen desgastado y el correspondiente coeficiente específico de desgaste obtenidos en los ensayos *pin on disk* para las diferentes probetas.

En las Figuras 84 y 85 se compara gráficamente el coeficiente de desgaste obtenido en las probetas tratadas frente al acero AISI 4340 +QT sin tratar. Se observa que k es mucho menor en las probetas tratadas que en el metal base, especialmente en las probetas P13 (75 min) y P17 (105 min). Esto se debe al aumento de dureza superficial obtenido al realizar el tratamiento de nitrocarburoción y oxidación, lo que incrementa de forma considerable la resistencia al desgaste. En cualquier caso, las diferencias entre el coeficiente de desgaste para los distintos tiempos de tratamiento son mínimas, tal y como puede verse en la Figura 85.

Además, no se ha encontrado una relación directa entre la dureza y desgaste dado que, por ejemplo, la probeta P19 (120 min) con una valor de dureza superficial del orden de 900 HV no difiere en gran medida de la probeta P13 (75 min), con 1200 HV. Esto es debido a la complejidad de factores que entran en juego en dichos ensayos. Uno de los factores determinantes puede ser la rotura de la capa de óxido, dando lugar a un desgaste de 3

cuerpos. En la Figura 86, pueden verse los perfiles de desgaste de cada una de las probetas ensayadas, comprobando, así, que en todos los casos las profundidades se han mantenido en torno a las 10-12 μm , lo cual indica que se ha desgastado la capa de óxido y el ensayo ha finalizado en la capa blanca o de combinación.

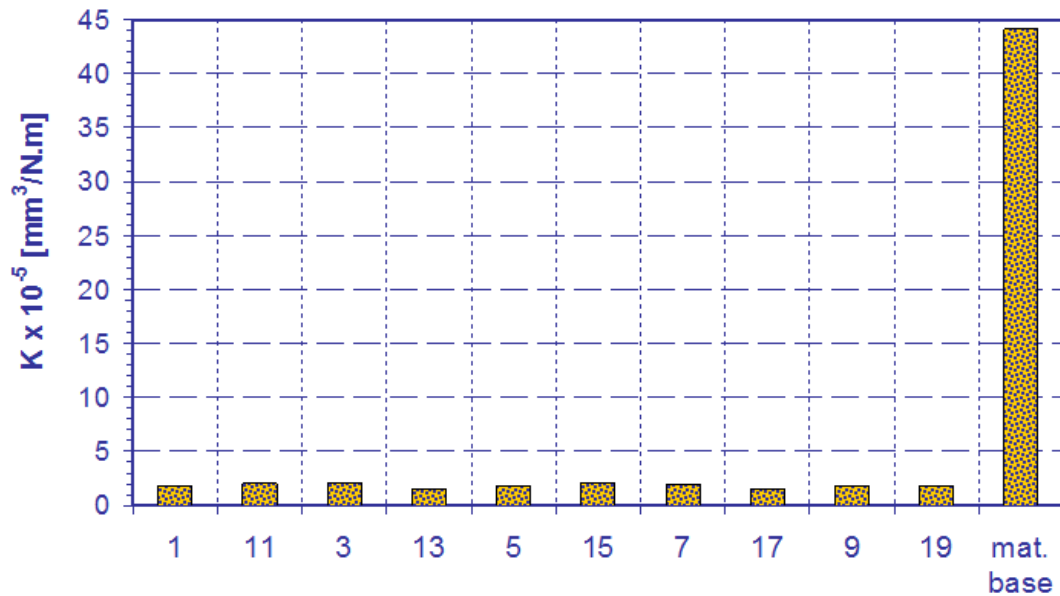


Figura 84.- Coeficiente de desgaste obtenido para todas las probetas ensayadas.

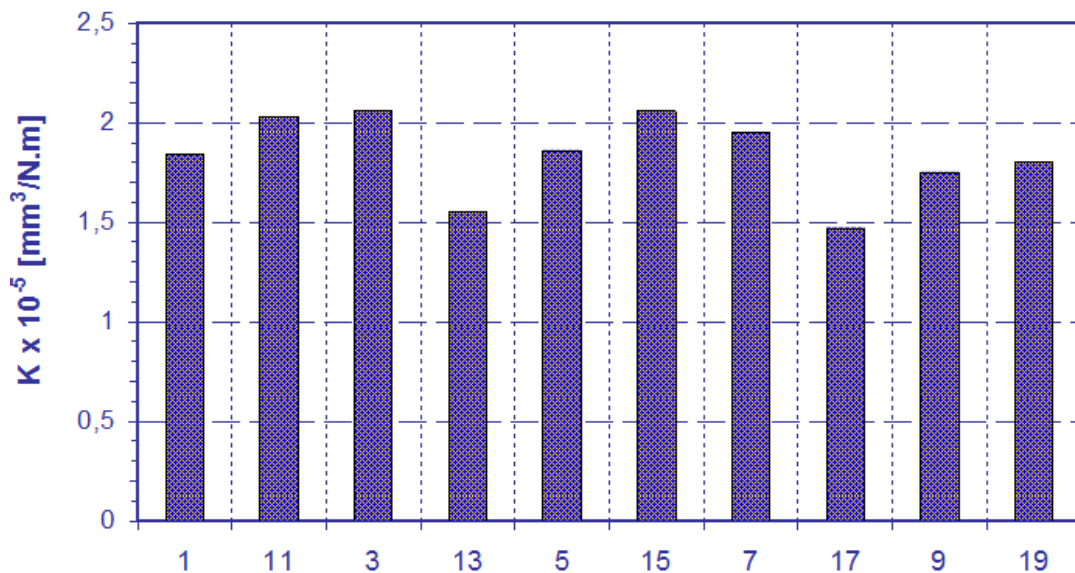


Figura 85. Detalle de la Figura 84. Coeficiente de desgaste obtenido para todas las probetas nitrocarburadas.

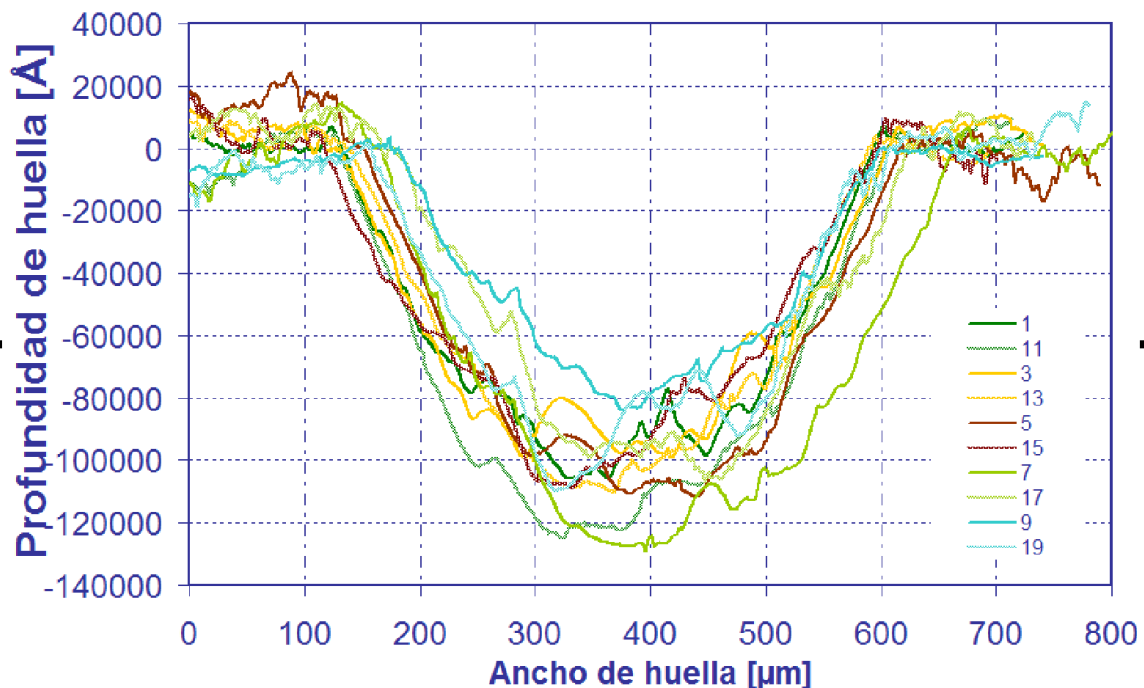


Figura 86. Perfiles obtenidos sobre las huellas de desgaste en cada una de las probetas nitrocarburradas ensayadas.

Por último, en la Figura 87, se muestra la evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento en el material sin tratar y en las probetas tratadas. A partir de los resultados mostrados en la Figura 87, se observa que la evolución del coeficiente de fricción en función del número de ciclos es similar en todas las muestras ensayadas. Se observa un aumento inicial del coeficiente de fricción en la parte inicial de la gráfica hasta alcanzar una zona prácticamente estacionaria en la que dicho valor oscila entre 0,4 y 0,8 para las probetas P3 y P13 (75 min), y entre 0,8 y 1,2 para el resto de probetas.

Este aumento inicial del coeficiente de fricción se debe principalmente a la rugosidad superficial que dificulta el contacto entre el pin de alúmina y la superficie de ensayo, por lo que el área real de contacto es inferior al área aparente de contacto. A medida que aumenta la distancia de deslizamiento, también lo hace el área real de contacto y, teniendo en cuenta que ésta y el coeficiente de fricción son proporcionales, el coeficiente de fricción aumenta en la parte inicial del ensayo de

forma proporcional a como lo hace el área real de contacto hasta llegar a la zona estacionaria donde ambas áreas se igualan.

A excepción de las probetas P3 y P13 (75 min), el valor de coeficiente de fricción es superior al esperado, ya que debería encontrarse próximo a 0,4 - 0,5. Este hecho puede deberse a que la capa superficial se rompa en pequeñas partículas que se mantienen en la zona de contacto entre el pin y la pieza, haciendo que el contacto sea irregular y aumente el coeficiente de fricción. Este efecto se observó también al realizar las huellas de dureza en las que, a pesar de utilizar una carga muy baja, se producía la rotura de la capa de óxidos superficial en algunos puntos.

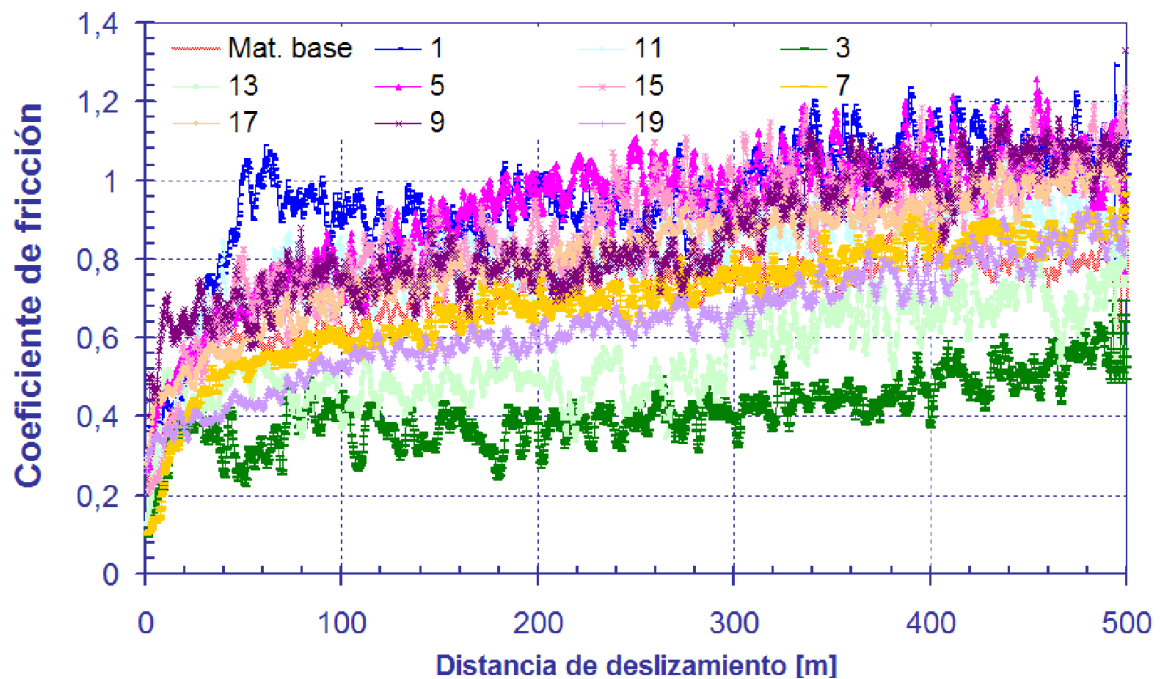


Figura 87. Variación del coeficiente de fricción frente a la distancia de deslizamiento en los ensayos de desgaste realizados.

4.2.6 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Por medio de un potenciostato, se llevó a cabo un ensayo de corrosión. La polarización potenciodinámica con barrido cíclico se realizó desde -800 hasta 1000 mV/ESC para el material base, y desde -400 hasta 1000 mV/ESC para las probetas nitrocarbурadas en baño de sales. Previamente se realizó una medida del potencial libre de corrosión para establecer los extremos del intervalo de polarización. En todos los casos se utilizó una disolución de 35 g/l de NaCl a temperatura ambiente y con agitación suave. Como electrodo de referencia se empleó el saturado de calomelanos (ESC) y como contraelectrodo una malla de platino. El barrido de potencial fue de 120 mV/min, con un mantenimiento previo de 200 s en el potencial catódico de inicio de ciclo (-800 mV/ESC para el material base y -400 mV/ESC para las probetas nitrocarbурadas en baño de sales). Las superficies se ensayaron haciendo una limpieza previa con alcohol.

En las Figuras 88 a 93 se representan las curvas de polarización potenciodinámica de todas las muestras nitrocarbурadas en baño de sales así como para el material base. En ese último, se observa una corrosión muy intensa sin tendencia a la pasividad, alcanzándose valores de 60 mA/cm² de densidad de corriente para potenciales muy oxidantes. El potencial de corrosión (E_{corr}) del metal base, es claramente inferior al de las probetas nitrocarbурadas, mientras que la densidad de corrosión asociada es mayor.

La densidad de corriente tanto en las probetas con mayor (P11, P13, P15, P17 y P19) como con menor rugosidad (P1, P3, P5, P7 y P9) siguen un camino parecido al aumentar el potencial.

Las densidades de corrosión que se obtienen en las probetas nitrocarbурadas son varios órdenes de magnitud inferiores a la del metal base, entre 10⁻³ y 10⁻¹ mA/cm².

De todas formas, se observa un aumento de la densidad de corriente asociada al potencial de corrosión al aumentar el tiempo de tratamiento.

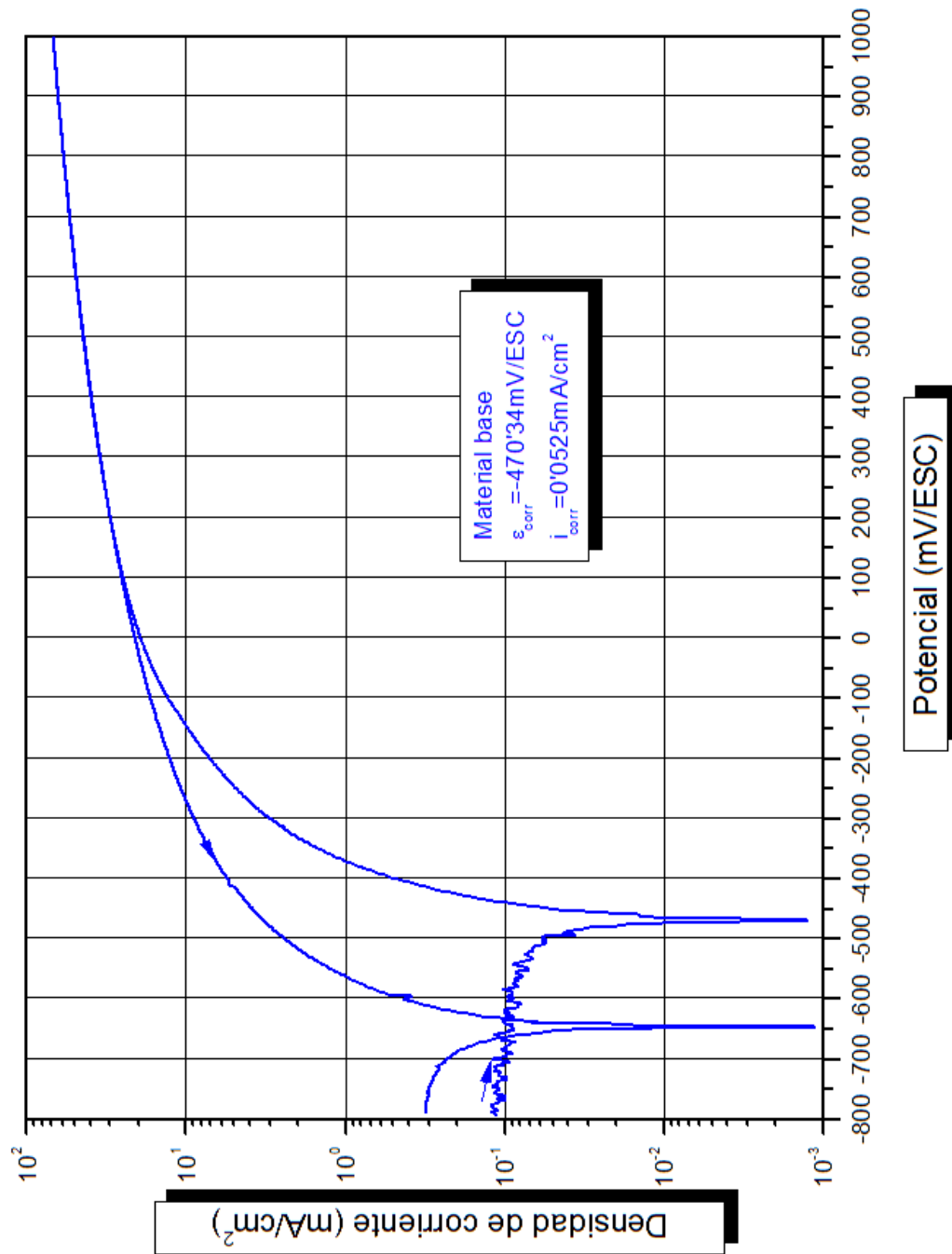


Figura 88. Curva de polarización potendiodinámica del metal base AISI 4340+QT.

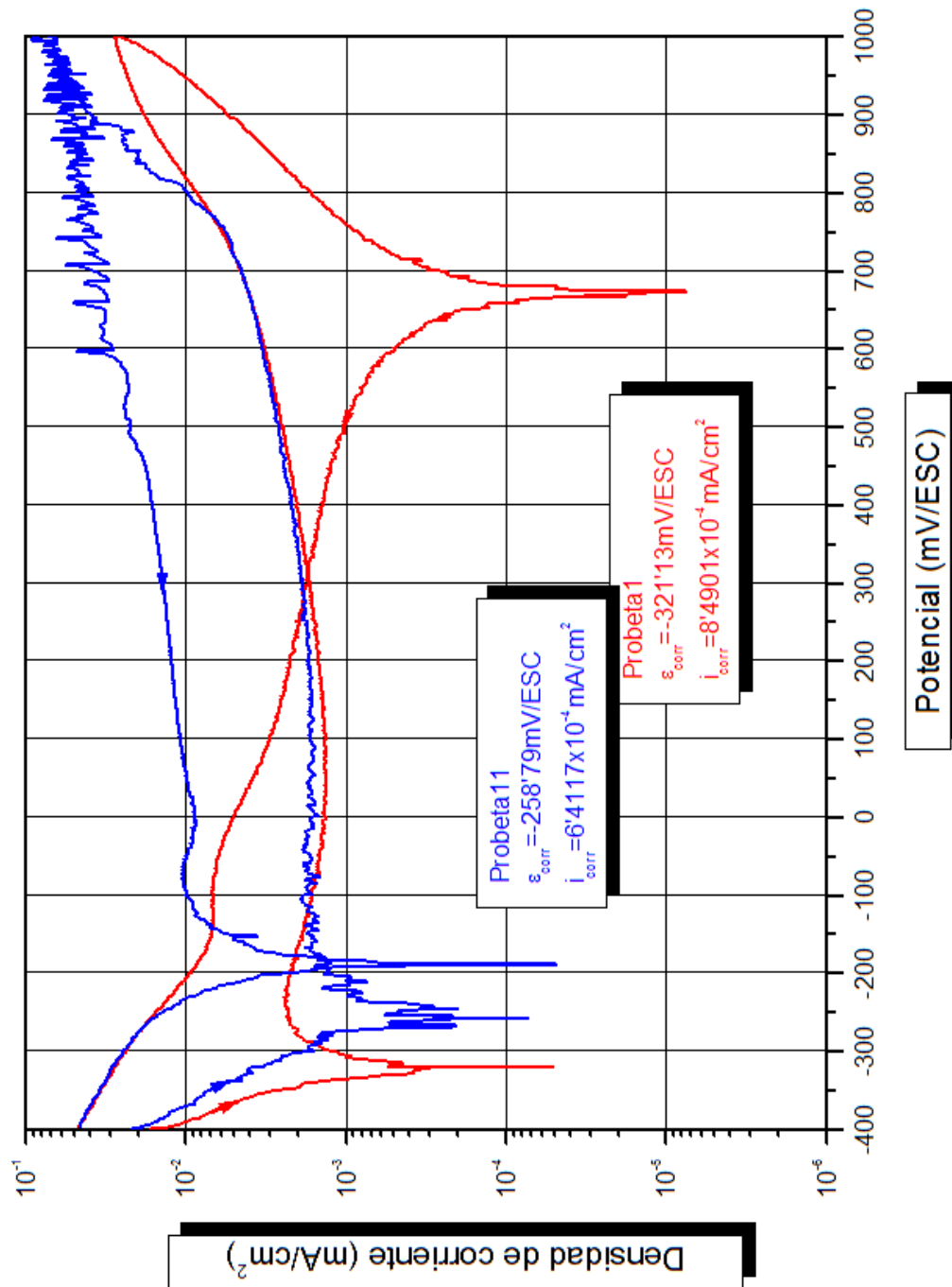


Figura 89. Curvas de polarización potiodinámica de las probetas **P1** y **P11** (60 min).

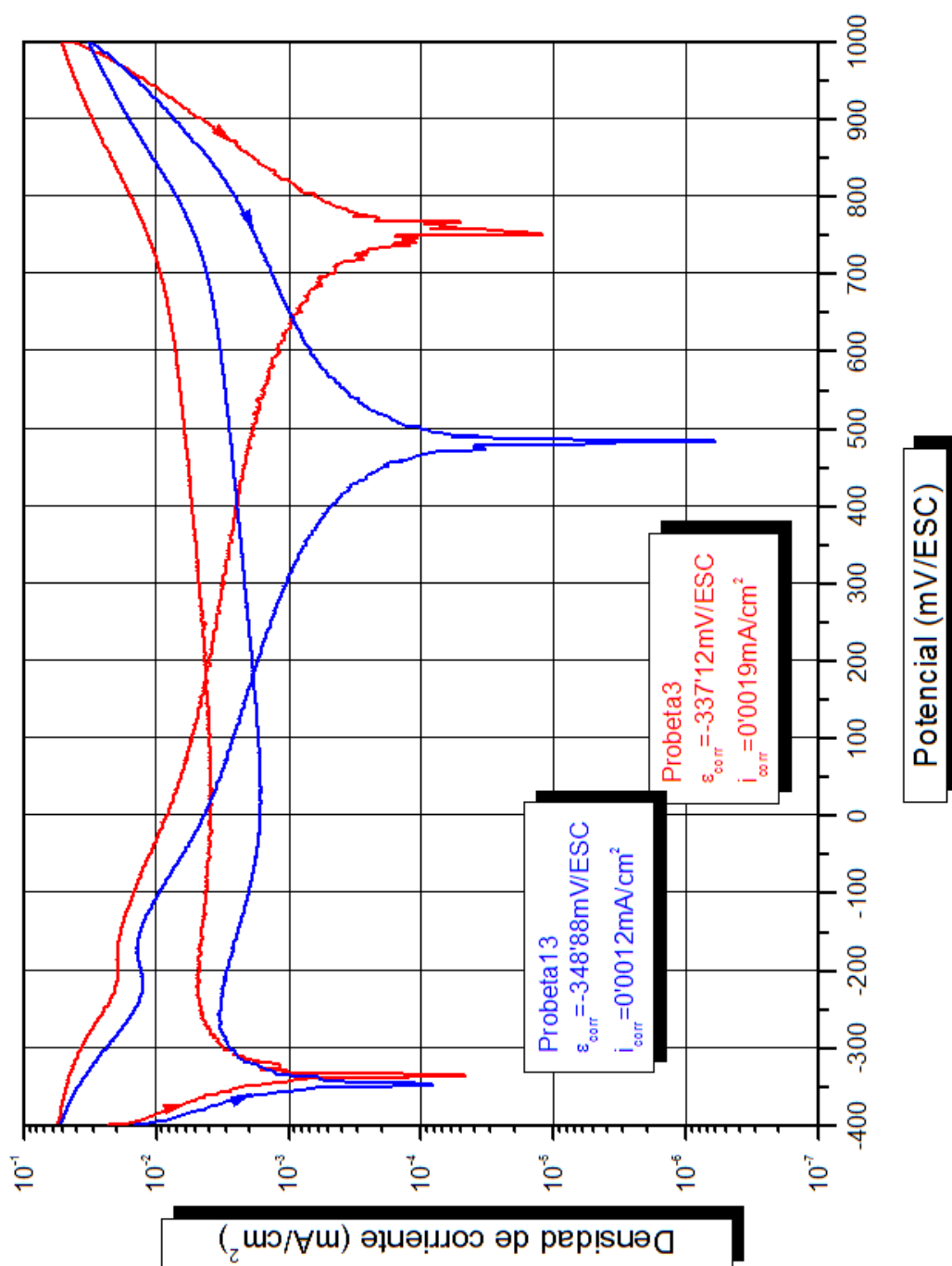


Figura 90. Curvas de polarización potenciostática de las probetas **P3** y **PI3** (75 min).

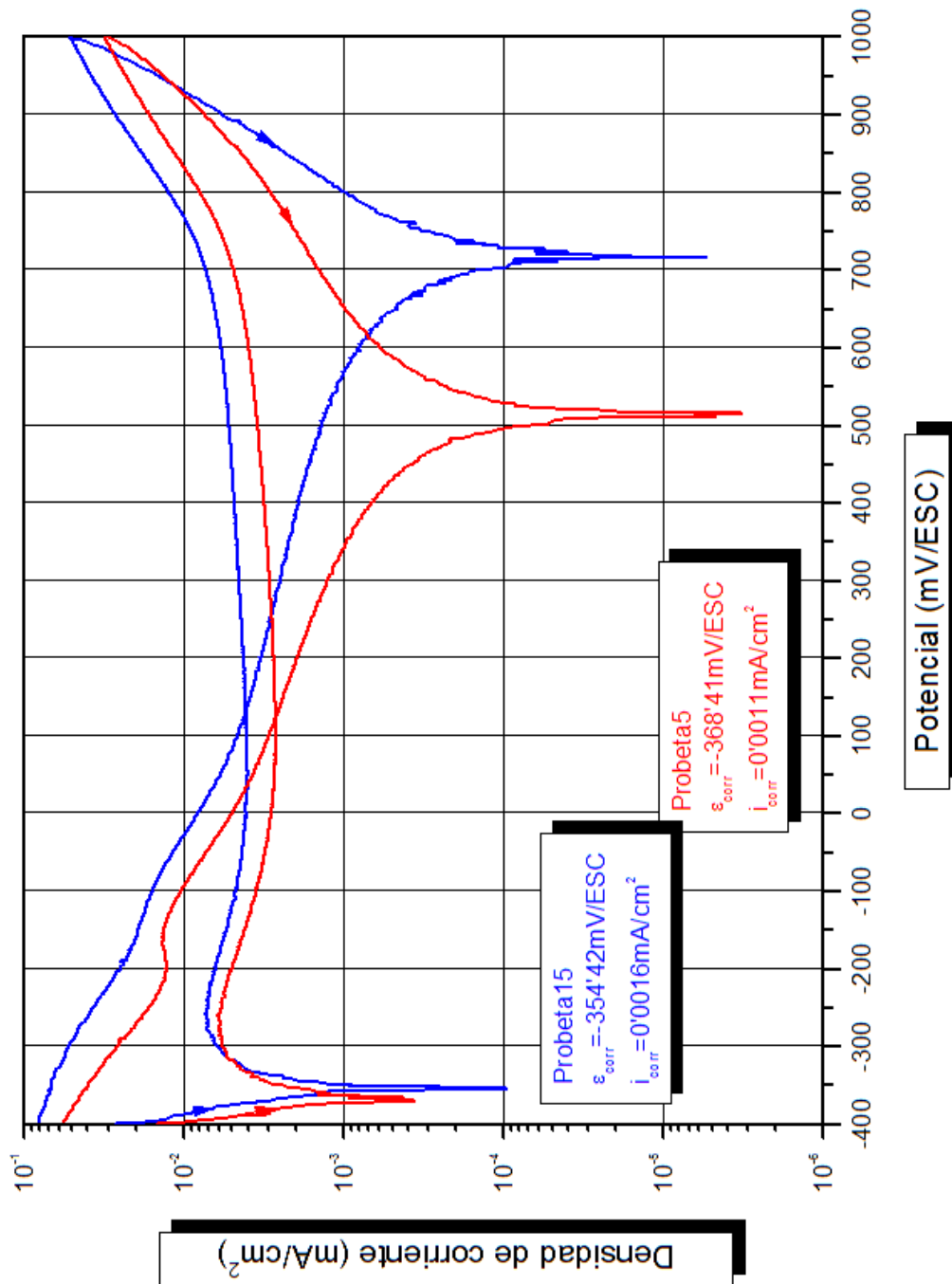


Figura 91. Curvas de polarización potiodinámica de las probetas **P5** y **P15** (90 min).

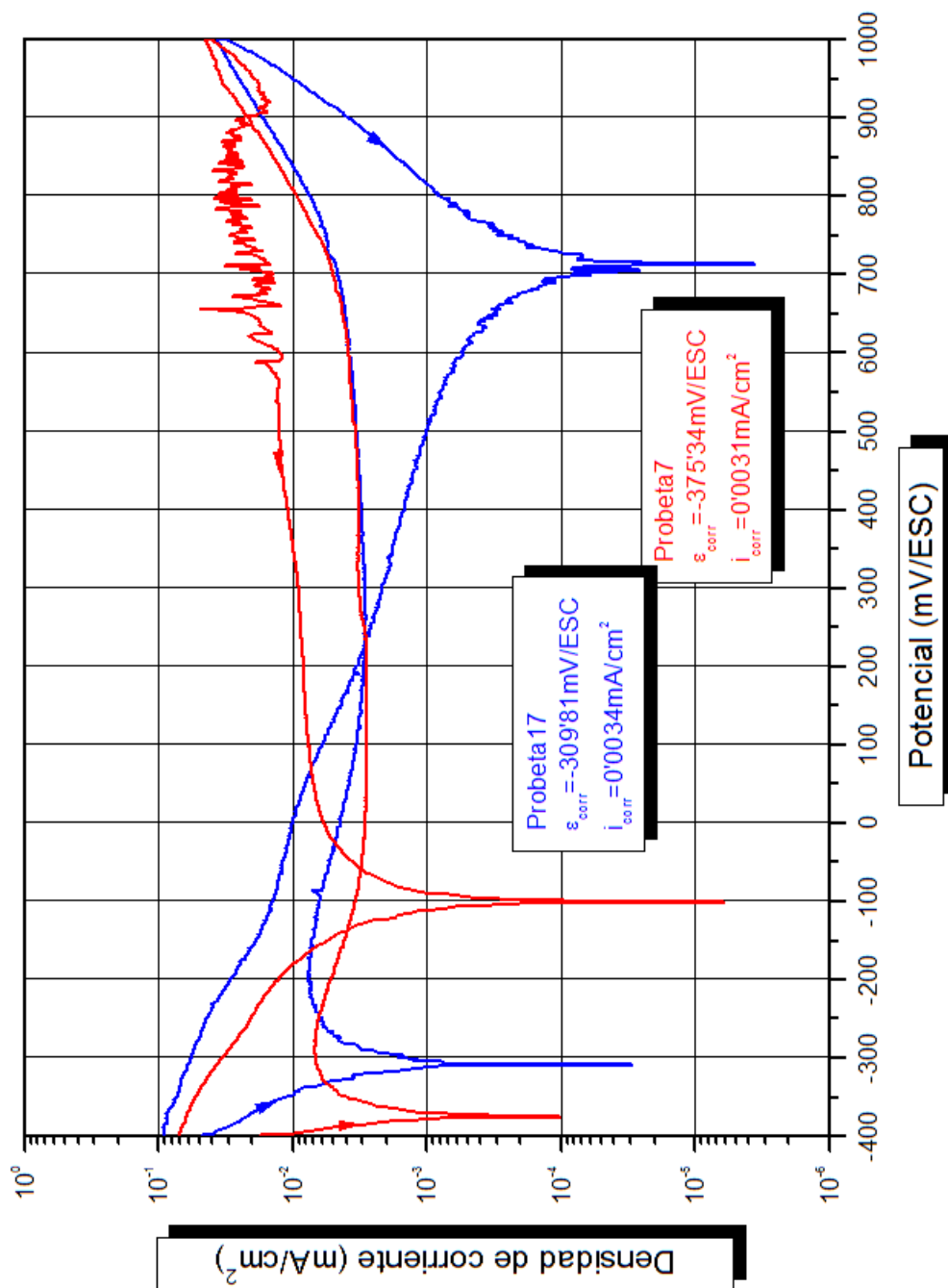


Figura 92. Curvas de polarización potendiodinámica de las probetas **P7** y **P17** (105 min).

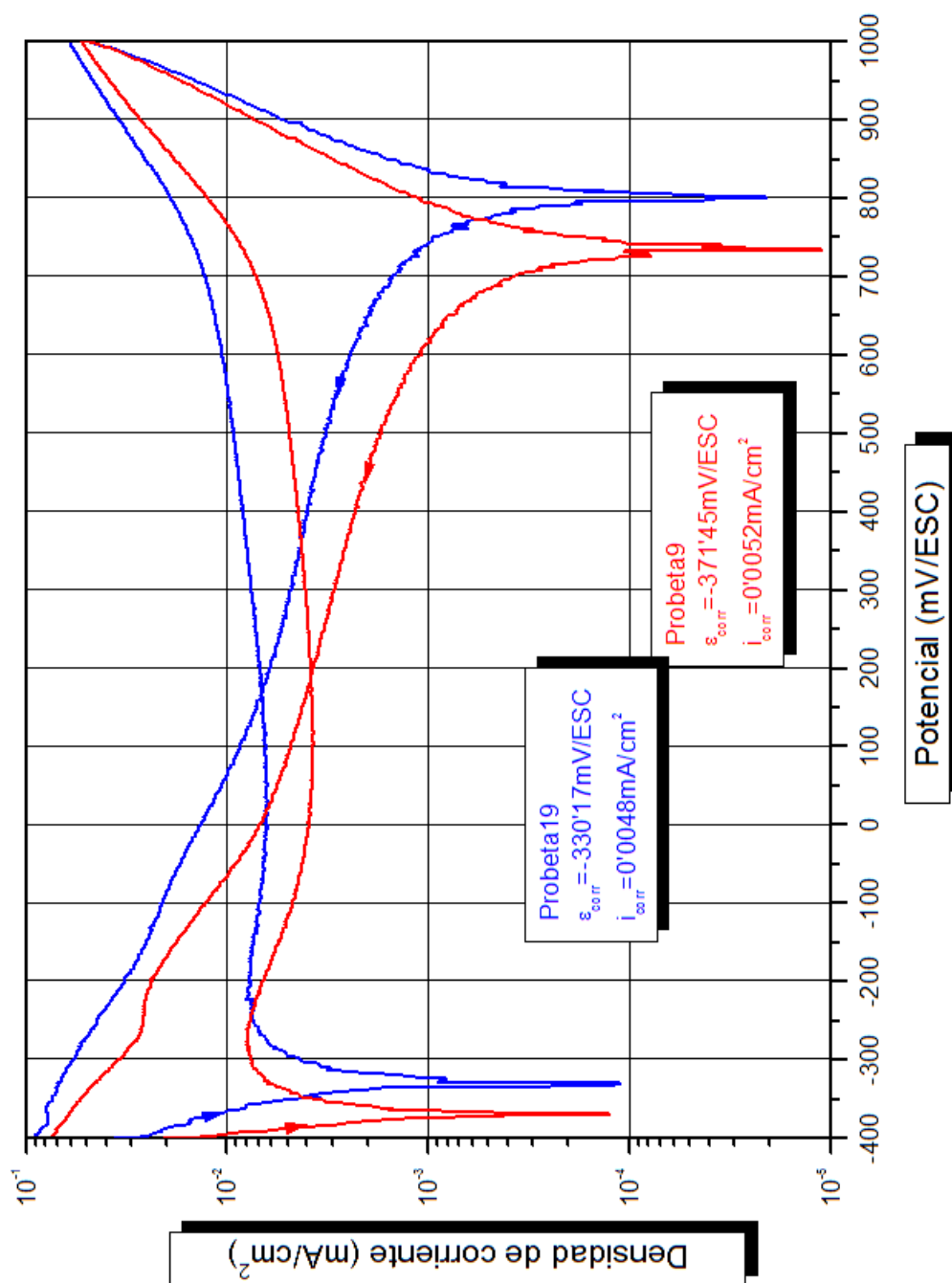


Figura 93. Curvas de polarización potendiodinámica de las probetas **P9** y **P19** (105 min).

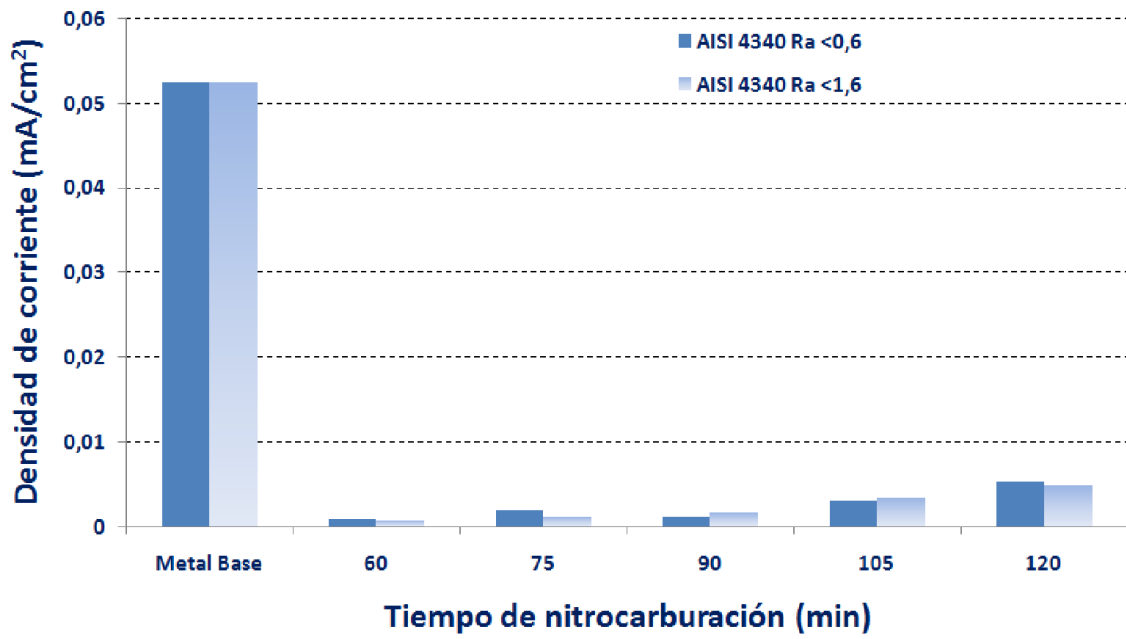


Figura 94. Densidad de corriente de todas las probetas nitrocarburadas incluido el metal base.

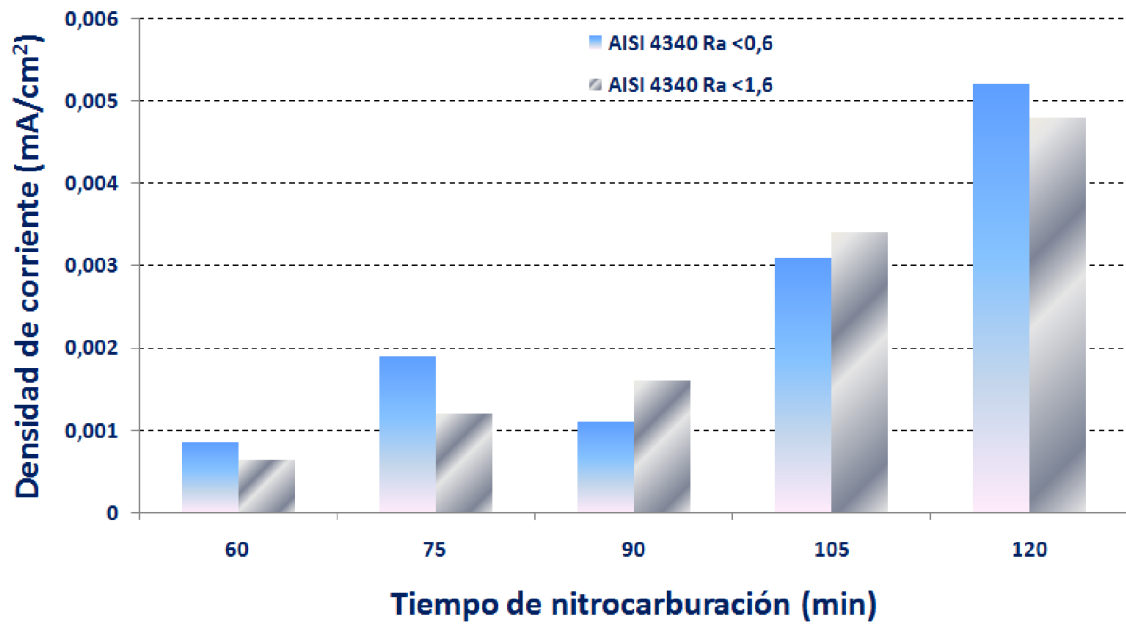


Figura 95. Detalle de la Figura 90. Densidad de corriente de las probetas nitrocarburadas.

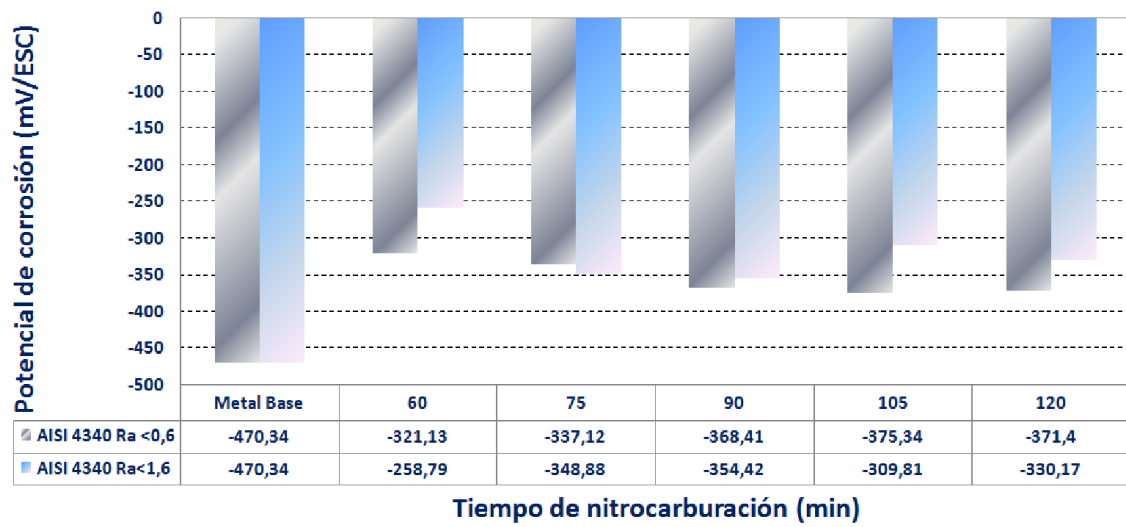


Figura 96. Potencial de corrosión de todas las probetas nitrocarburadas incluido el metal base.

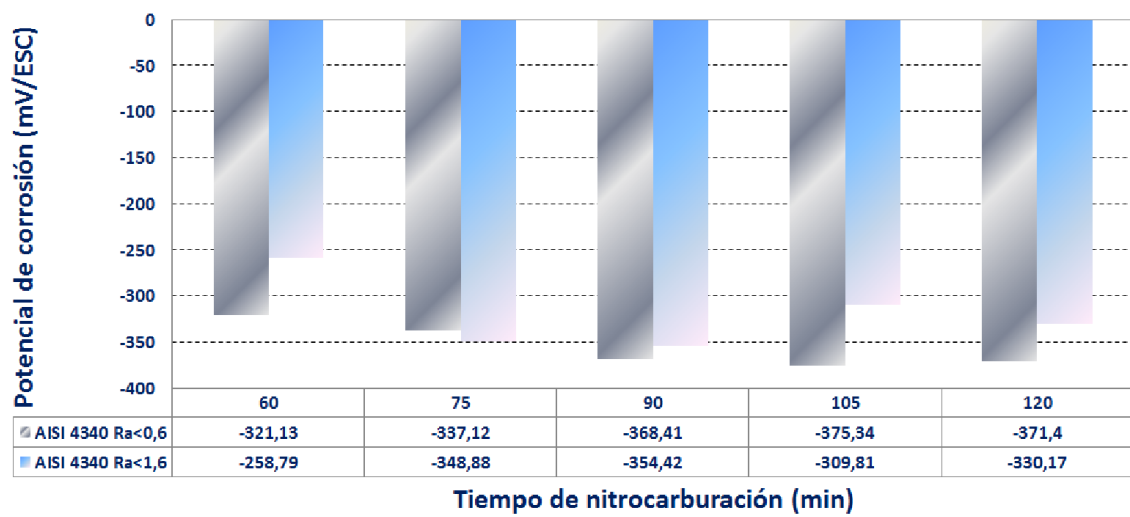


Figura 97. Detalle de la Figura 96. Potencial de corrosión para todas las probetas nitrocarburadas.

Capítulo 5

Estudio de la nitrocarburation de los aceros inoxidables austeníticos estabilizados AISI 321 y AISI 347

5 ESTUDIO DE LA NITROCARBURACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENITICOS ESTABILIZADOS AISI 321 Y AISI 347

5.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO. VARIABLES

5.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ACEROS

La caracterización de los aceros inoxidables estabilizados, se realizó con un espectrómetro de chispa (**Spectromax LMF04 de Spectro**, ver apartado 3.2). Los valores de las composiciones químicas obtenidas para los dos tipos de aceros inoxidables empleados en el estudio se pueden ver en las siguientes tablas:

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Nb
0,05%	0,52%	1,10%	0,03%	<0,009%	17,37%	9,86%	0,51%	0,04%

Tabla 20. Composición química del acero AISI 321.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ta	Nb
0,05%	0,53%	1,53%	0,02%	<0,009%	17,41%	9,28%	<0,01%	0,419%

Tabla 21. Composición química del acero AISI 347.

Una vez caracterizados los aceros, se mecanizaron las muestras en un formato de discos de 40 mm de diámetro y 10 mm de espesor. Para un mayor aprovechamiento del material y para disponer de muestras tratadas en iguales condiciones para posibles contraensayos, estos discos se cortaron en partes iguales tal y como se indica en la Figura 98.



Figura 98. Tipo de probetas empleadas.

5.1.2 CONDICIONES DEL TRATAMIENTO

El objetivo de la presente Tesis, es el estudio de las características superficiales y microestructurales de la nitrocarburación TENIFER®QPQ de aceros inoxidables austeníticos estabilizados, determinación de la resistencia al desgaste y comportamiento frente a la corrosión por picaduras para diferentes tiempos del proceso. Para realizar el estudio se han tratado 5 probetas diferentes de cada uno de los dos tipos de aceros inoxidables, siendo la única variable, el tiempo de permanencia en el baño. Las probetas se han tratado en la instalación descrita en el apartado 3.1, siguiendo las diferentes etapas indicadas en el mismo. Los tiempos de permanencia en el baño de TENIFER®QPQ han sido de 60, 75, 90, 105 y 120 minutos. Las probetas se han identificado, en función de los tiempos de permanencia mostrados en las Tablas 22 y 23.

Denominación	Tiempo permanencia
P321-60	60 minutos
P321-75	75 minutos
P321-90	90 minutos
P321-105	105 minutos
P321-120	120 minutos

Tabla 22. Identificación de las probetas del acero AISI 321 en función del tiempo de permanencia en el baño de nitrocarburación.

Denominación	Tiempo permanencia
P347-60	60 minutos
P347-75	75 minutos
P347-90	90 minutos
P347-105	105 minutos
P347-120	120 minutos

Tabla 23. Identificación de las probetas del acero AISI 347 en función del tiempo de permanencia en el baño de nitrocarburación.

A continuación, en las Tablas 24 a 33, se muestran las hojas de registro de parámetros del tratamiento TENIFER®QPQ de cada una de las probetas ensayadas.

P321-60				
Operación	Producto	Concentración	Tª	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Pre calentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburation (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,2 %	580 °C	60´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Pre calentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 24. Parámetros de tratamiento de la Probeta P321-60.

Nota: N/A (No aplica). Debido a las dimensiones de las probetas se empleó como producto desengrasante alcohol isopropílico.

P321-75				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferit TF1	CN – 3 % CNO - 35,3 %	580 °C	75´
5.- Oxidación (Q)	Durferit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 25. Parámetros de tratamiento de la Probeta P321-75.

P321-90				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,3 %	580 °C	90´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 26. Parámetros de tratamiento de la Probeta P321-90.

P321-105				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,4 %	580 °C	90´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 27. Parámetros de tratamiento de la Probeta P321-105.

P321-120				
Operación	Producto	Concentración	Tª	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3 % CNO - 35,3 %	580 °C	120´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 28. Parámetros de tratamiento de la Probeta P321-120.

P347-60				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3 % CNO - 35,3 %	580 °C	60´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 29. Parámetros de tratamiento de la Probeta P347-60.

Nota: N/A (No aplica). Debido a las dimensiones de las probetas se empleó como producto desengrasante alcohol isopropílico.

P347-75				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1% CNO - 35,3 %	580 °C	75´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 30. Parámetros de tratamiento de la Probeta P347-75.

P347-90				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3 % CNO - 35,3 %	580 °C	90´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 31. Parámetros de tratamiento de la Probeta P347-90.

P347-105				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferrit TF1	CN – 3,1 % CNO - 35,4 %	580 °C	105´
5.- Oxidación (Q)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferrit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 32. Parámetros de tratamiento de la Probeta P347-105.

P347-120				
Operación	Producto	Concentración	T ^a	Tiempo
1.- Desengrase	N/A	N/A	N/A	N/A
2.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
3.- Nitrocarburación (TF1)	Durferit TF1	CN – 3 % CNO - 35,3 %	580 °C	120´
5.- Oxidación (Q)	Durferit AB1	N/A	420 °C	15´
6.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
7.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
7.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
7.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
8.- Pulido (QP)	Perla de vidrio 40-70 µm (3bar)	N/A	N/A	2´
9.- Precalentamiento	N/A	N/A	420 °C	20´
10.- Oxidación (QPQ)	Durferit AB1	N/A	420 °C	25´
11.- Enfriamiento	Agua	N/A	15 °C	10´
12.1.- Lavado	Agua	N/A	57 °C	10´
12.2.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
12.3.- Lavado	Agua	N/A	15 °C	10´
13.- Aceitado	Tadalcor A 107	N/A	Ambiente	10´

Tabla 33. Parámetros de tratamiento de la Probeta P347-120.

5.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS NITROCARBURADAS Y OXIDADAS DEL AISI 321

5.2.1 RUGOSIDAD SUPERFICIAL

La rugosidad superficial de las 5 probetas de AISI 321 tratadas, se determinó realizando tres medidas en dirección normal a las líneas de acabado superficiales. En la Figura 99 se muestra la representación gráfica de los valores obtenidos. Puede apreciarse que la rugosidad media de todas las probetas evaluadas están comprendidas entre 0,4 y 0,6 μm , a excepción de la probeta P321-105 cuyo valor dobla al de las restantes muestras.

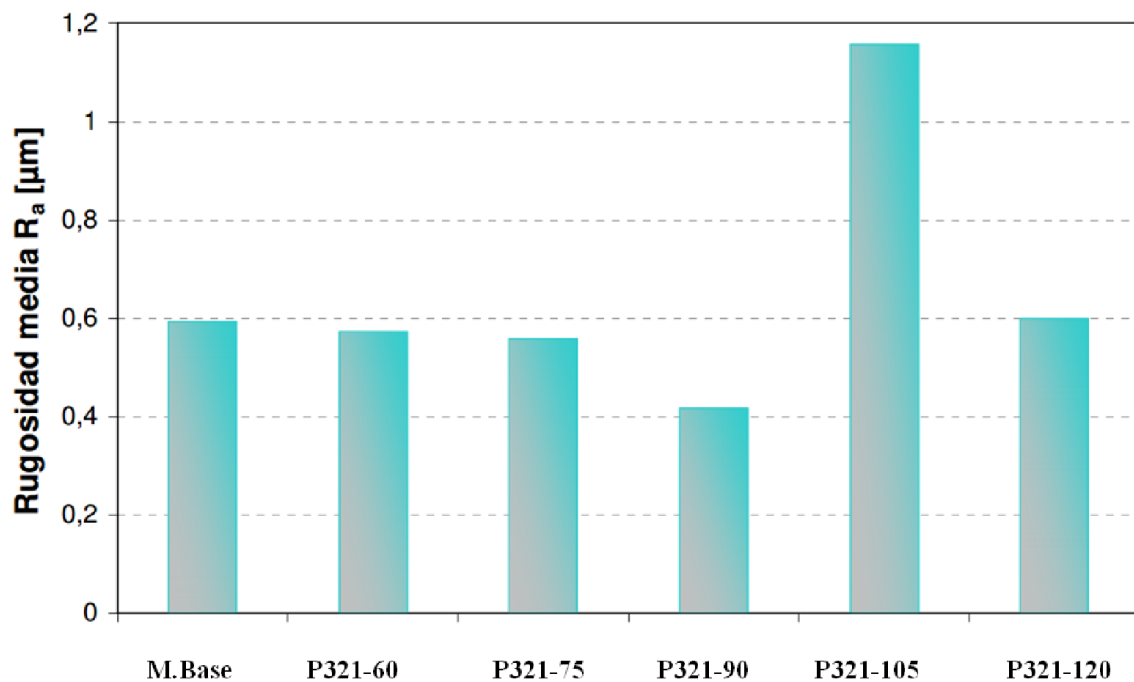


Figura 99. Parámetro R_a (Rugosidad media) para cada una de las probetas.

5.2.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Mediante las técnicas de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, se ha evaluado la microestructura de las distintas probetas. Para ello se hizo un ataque de las probetas con el reactivo Nital al 1%, dado que este reactivo es el más ampliamente empleado para el revelado de este tipo de capas. La microestructura obtenida en las distintas probetas, es muy similar, de modo que se observa una capa superficial de reducido espesor que se corresponde con el óxido formado, y una zona inmediatamente inferior que se corresponde con la capa nitrurada. A diferencia de lo que ocurre en la nitrocarburation de aceros de baja aleación, *no se distingue la presencia de capa blanca*.

Para un estudio más detallado de las capas formadas, se llevó a cabo un análisis mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de cada una de las probetas. De este modo, se analizó tanto el aspecto morfológico de los óxidos formados como la composición química de las capas nitruradas.

Para el análisis de la composición química se empleó la técnica de espectroscopía de dispersión de energías (EDS), determinándose la variación en profundidad de la concentración de nitrógeno, oxígeno, cromo y hierro.

Como resultado de estos análisis, puede observarse la presencia de dos zonas claramente diferenciadas:

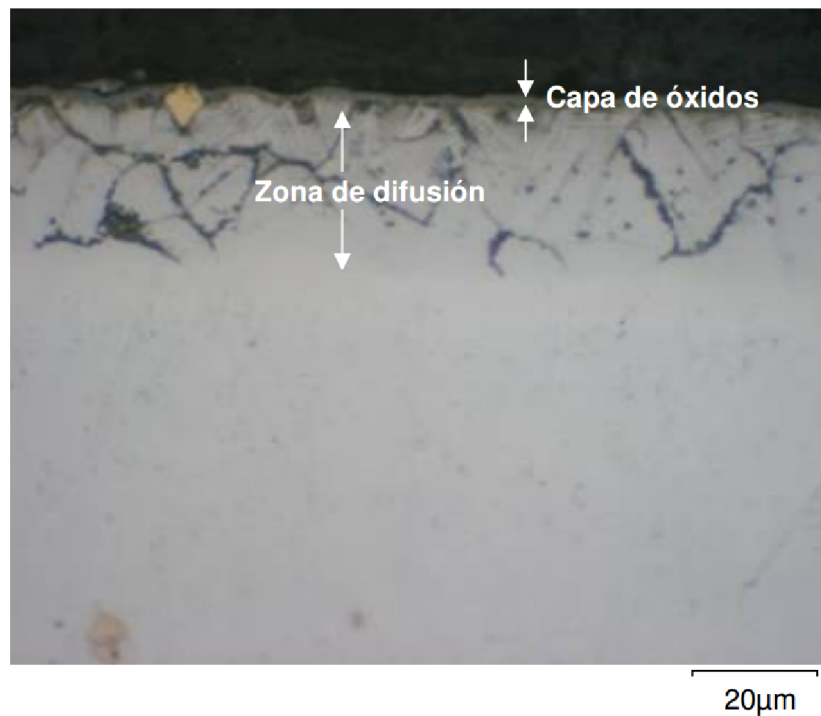
a) Por un lado se aprecia la presencia de una capa de reducido espesor (Figura 100), que se corresponde con la región de mayor concentración de oxígeno (Figura 101), denominada *capa de óxidos*.

b) Por otro lado, se distingue una zona del orden de 30 – 50 μm denominada *capa nitrurada*. Dentro de esta capa nitrurada, se distingue una primera región con una apariencia bastante homogénea (Figura 100) que se caracteriza por la presencia de nitruros. Sin embargo, en las micrografías obtenidas con las muestras sin ataque se distingue a su vez, otra región un tanto más clara que el resto que se ha identificado por medio de las medidas de dureza como el *frente de difusión*. Dicha región se

correspondería con el gradiente de concentración de nitrógeno.

En las micrografías, se distingue, como cabría de esperar, la presencia de carburos de titanio con un color amarillento característico.

A continuación se muestran las micrografías tomadas mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, así como los resultados de la espectroscopía de dispersión de energías (EDS) de las distintas probetas:



*Figura 100. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal de la probeta **P321-60**.*

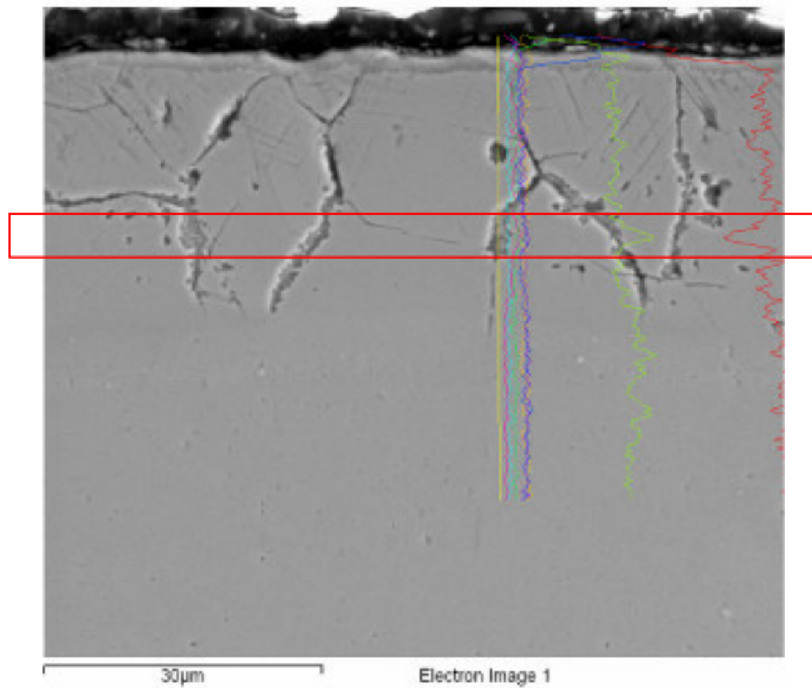


Figura 101. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal de la probeta **P321-60**. El recuadro muestra el aumento de concentración de Cr correspondiente a la presencia de un nitruro.

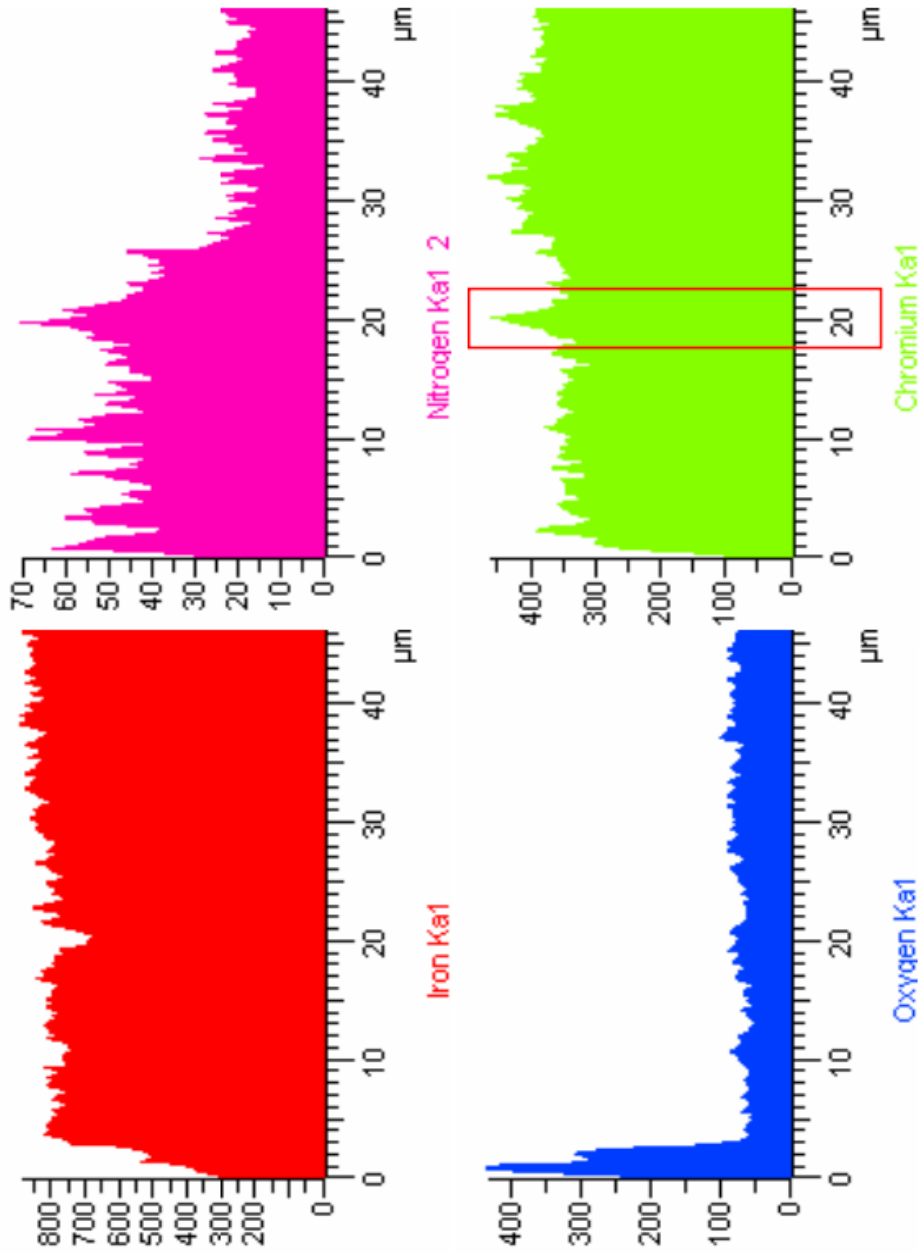


Figura 102. Variación de la concentración de Hierro, Nitrógeno, Oxígeno y Cromo con la profundidad en la probeta **P321-60**. El recuadro indica región menos rica en Nitrógeno y Cromo y una consiguiente caída de la concentración de Hierro correspondiente a la presencia de un nitruro de cromo.

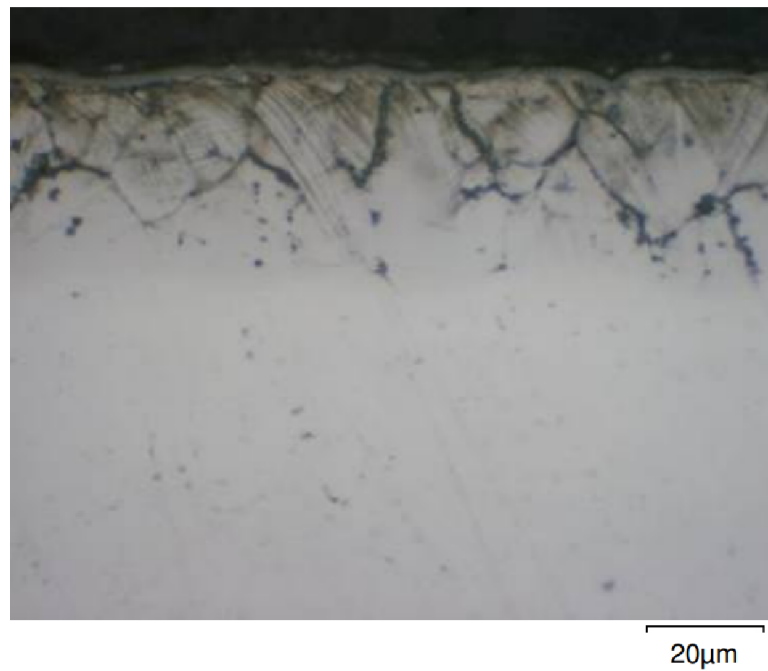


Figura 103. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal de la probeta **P321-75**.

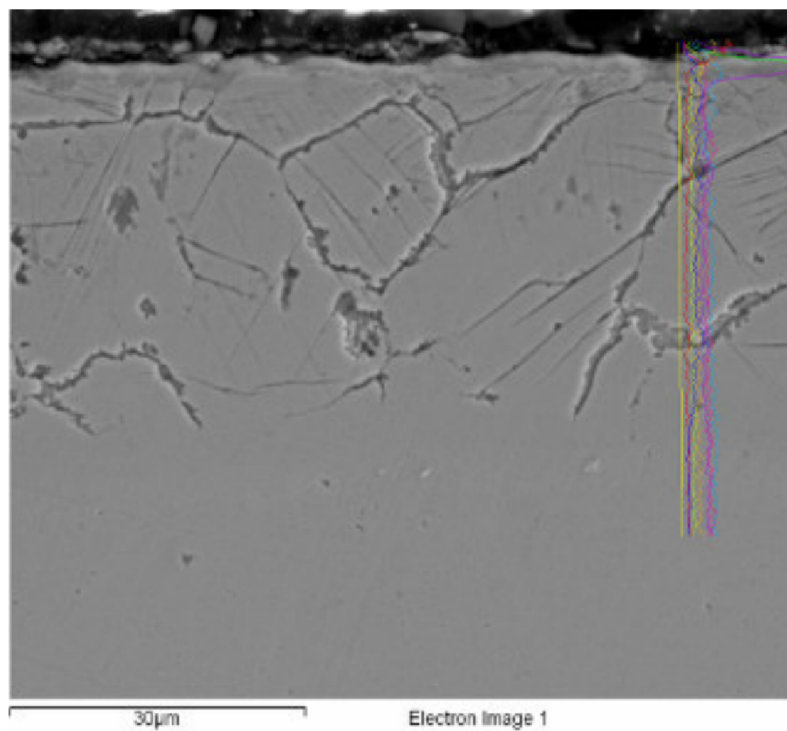


Figura 104. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal de la probeta **P321-75**.

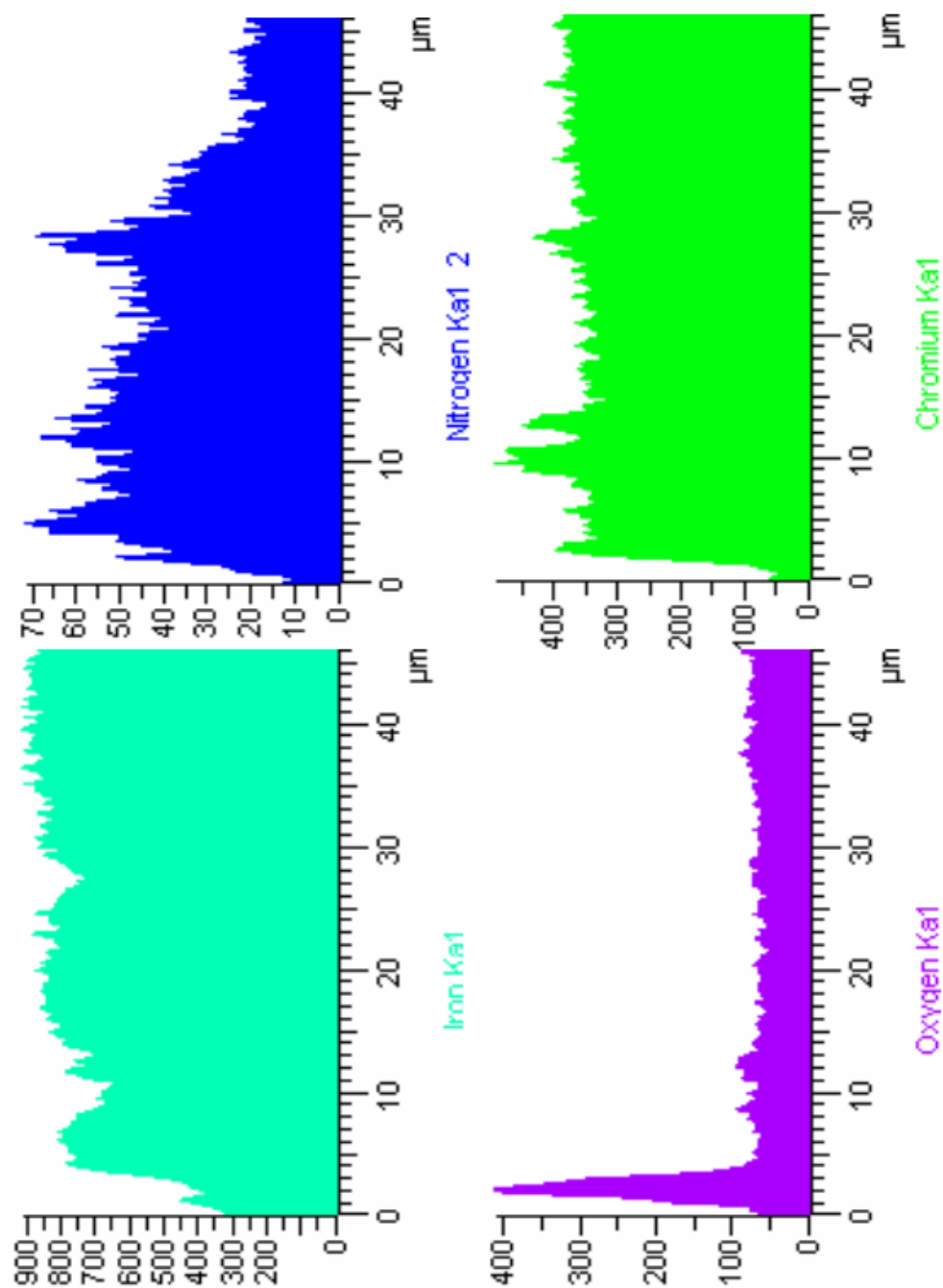


Figura 105. Variación de la concentración de Hierro, Nitrógeno, Oxígeno y Cromo con la profundidad en la probeta P321-75.

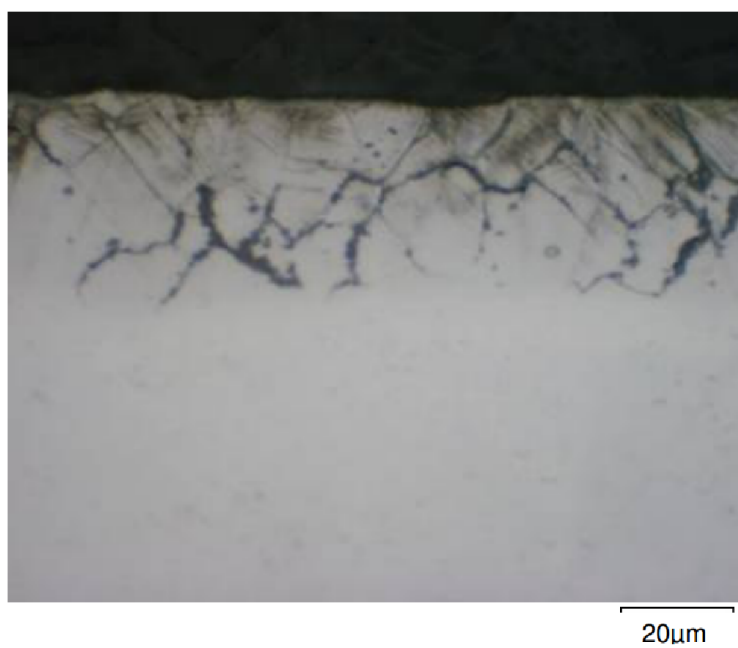


Figura 106. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal de la probeta **P321-90**.

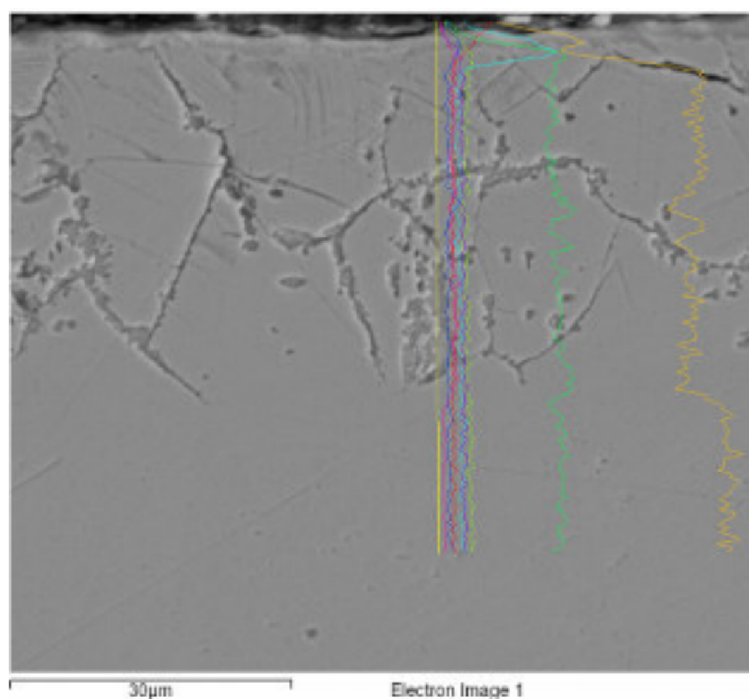


Figura 107. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal de la probeta **P321-90**.

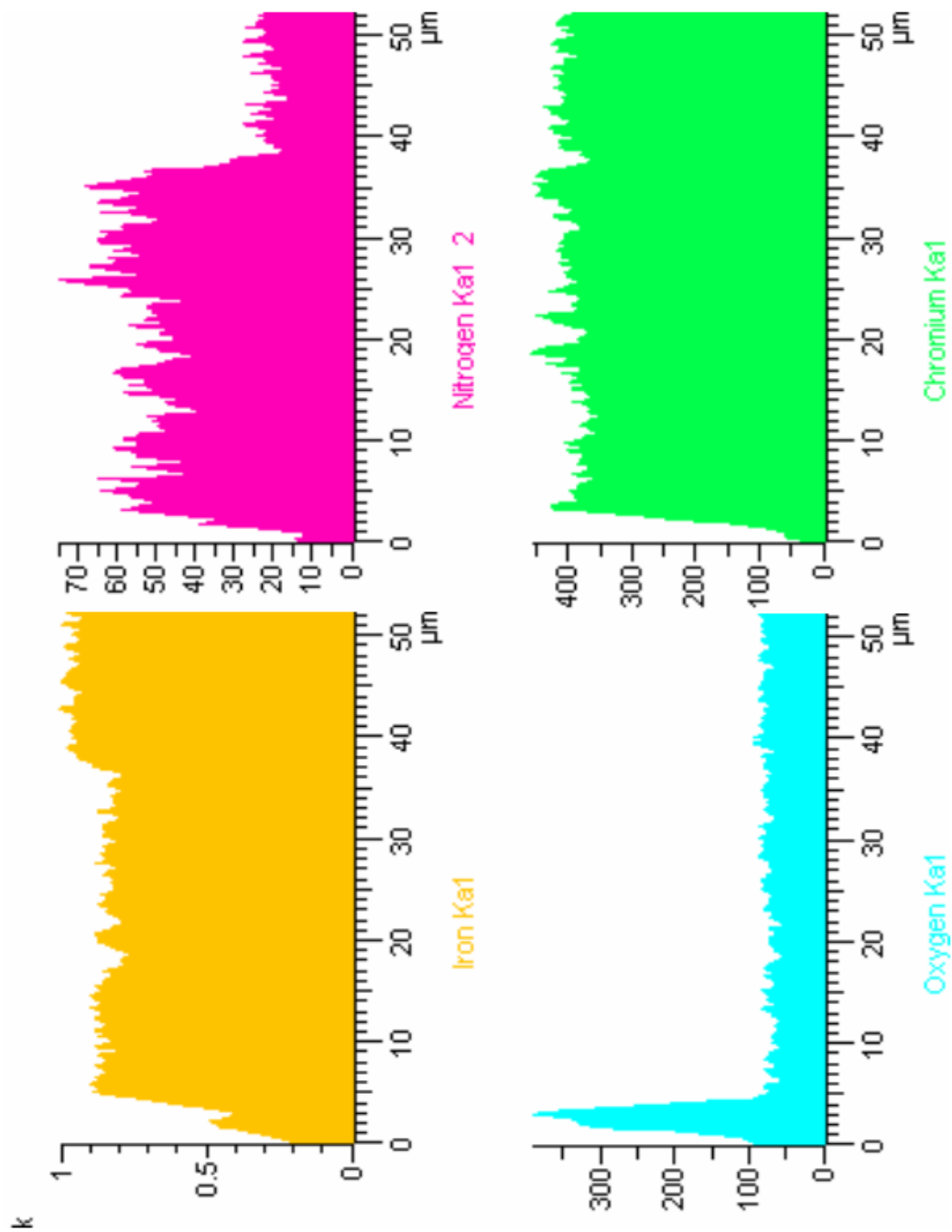


Figura 108. Variación de la concentración de Hierro, Nitrógeno, Oxígeno y Cromo con la profundidad en la probeta **P321-90**.

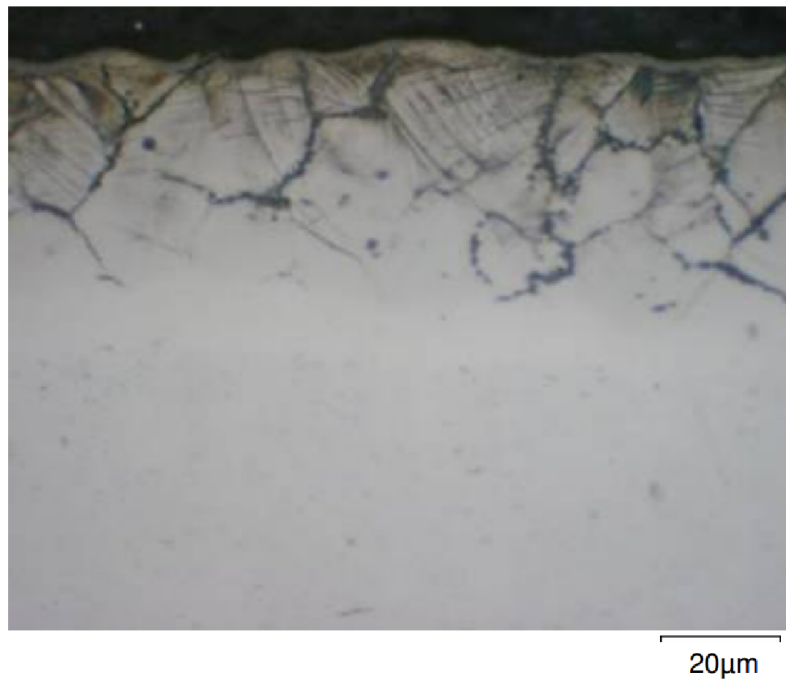


Figura 109. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal de la probeta **P321-105**.

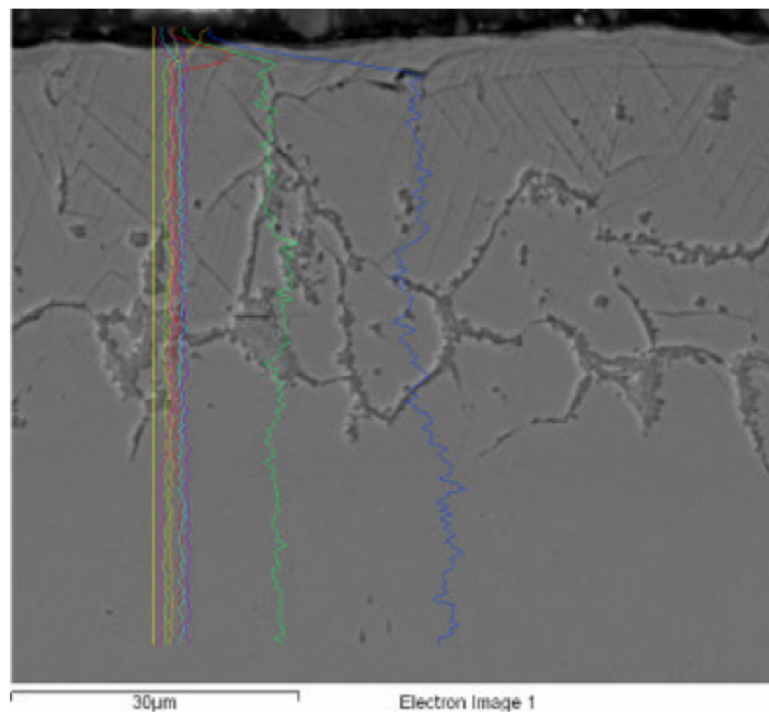


Figura 110. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal de la probeta **P321-105**.

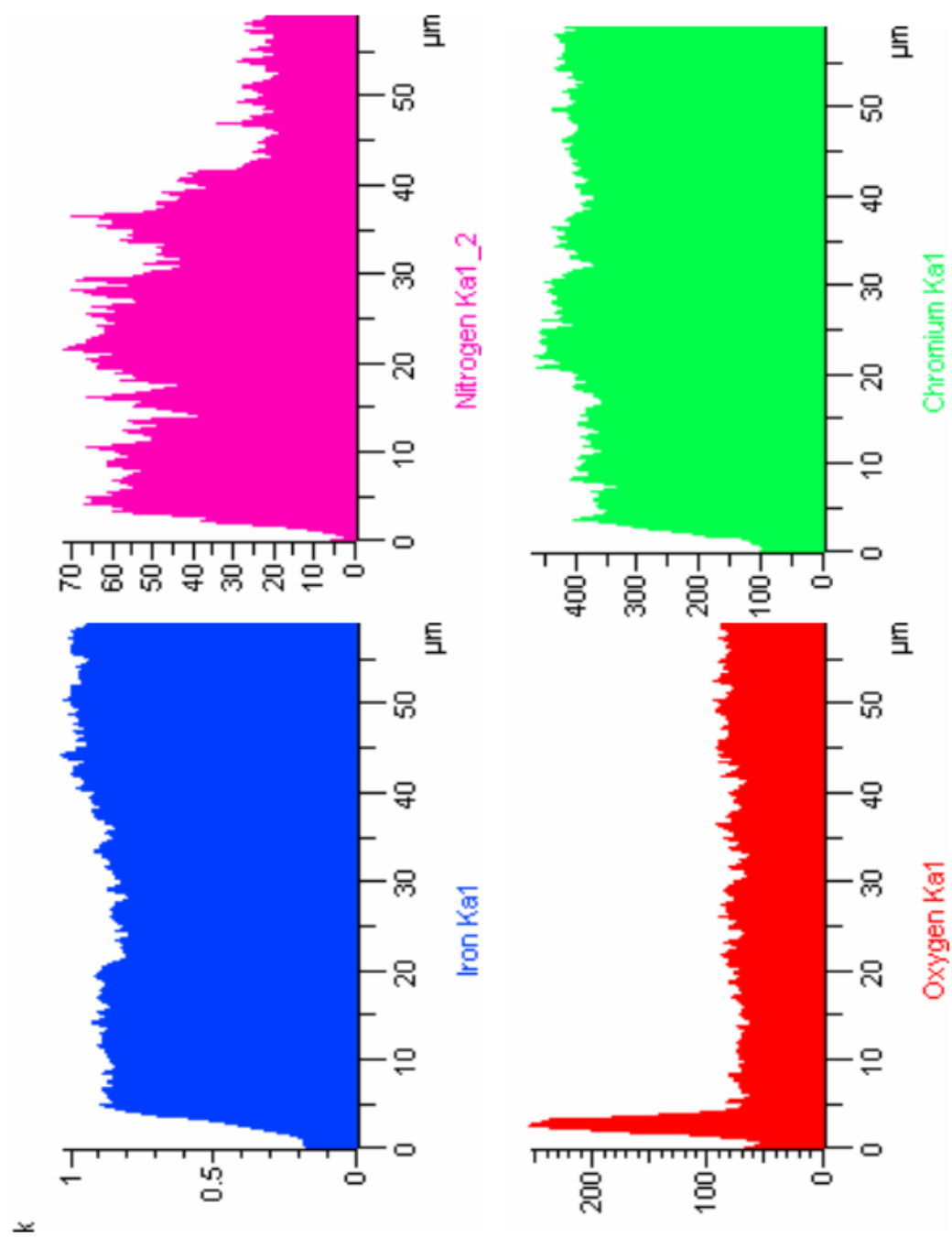


Figura 111. Variación de la concentración de Hierro, Nitrógeno, Oxígeno y Cromo con la profundidad en la probeta **P321-105**.

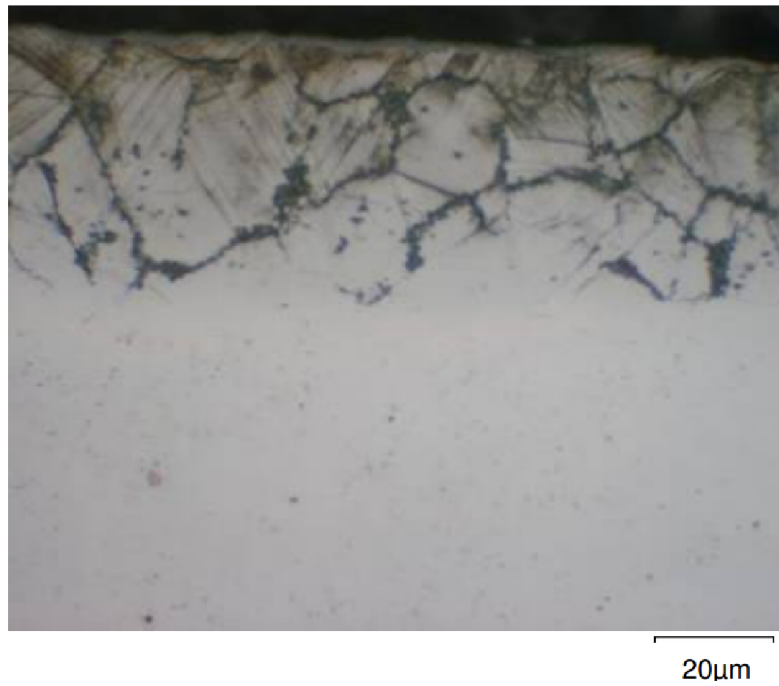


Figura 112. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal de la probeta **P321-120**.

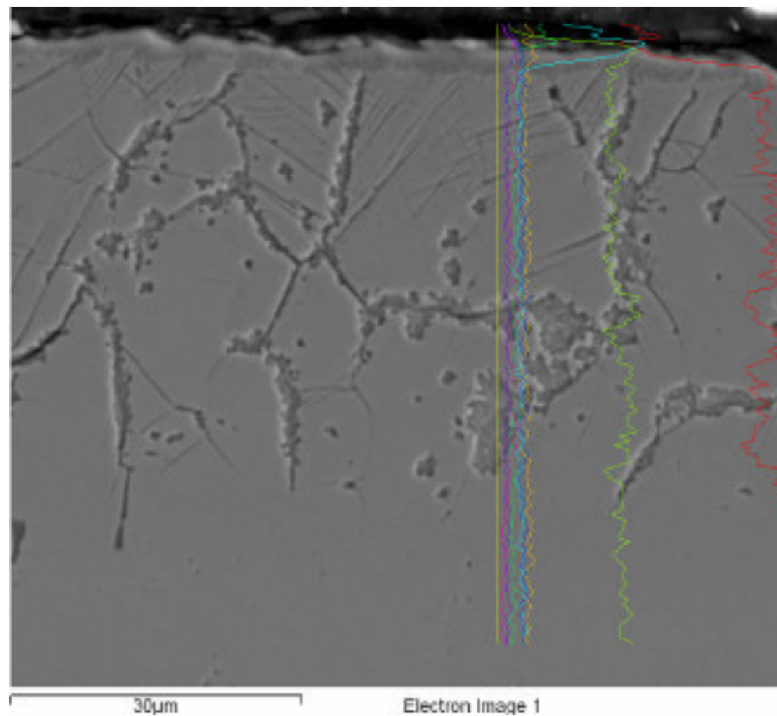


Figura 113. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal de la probeta **P321-120**.

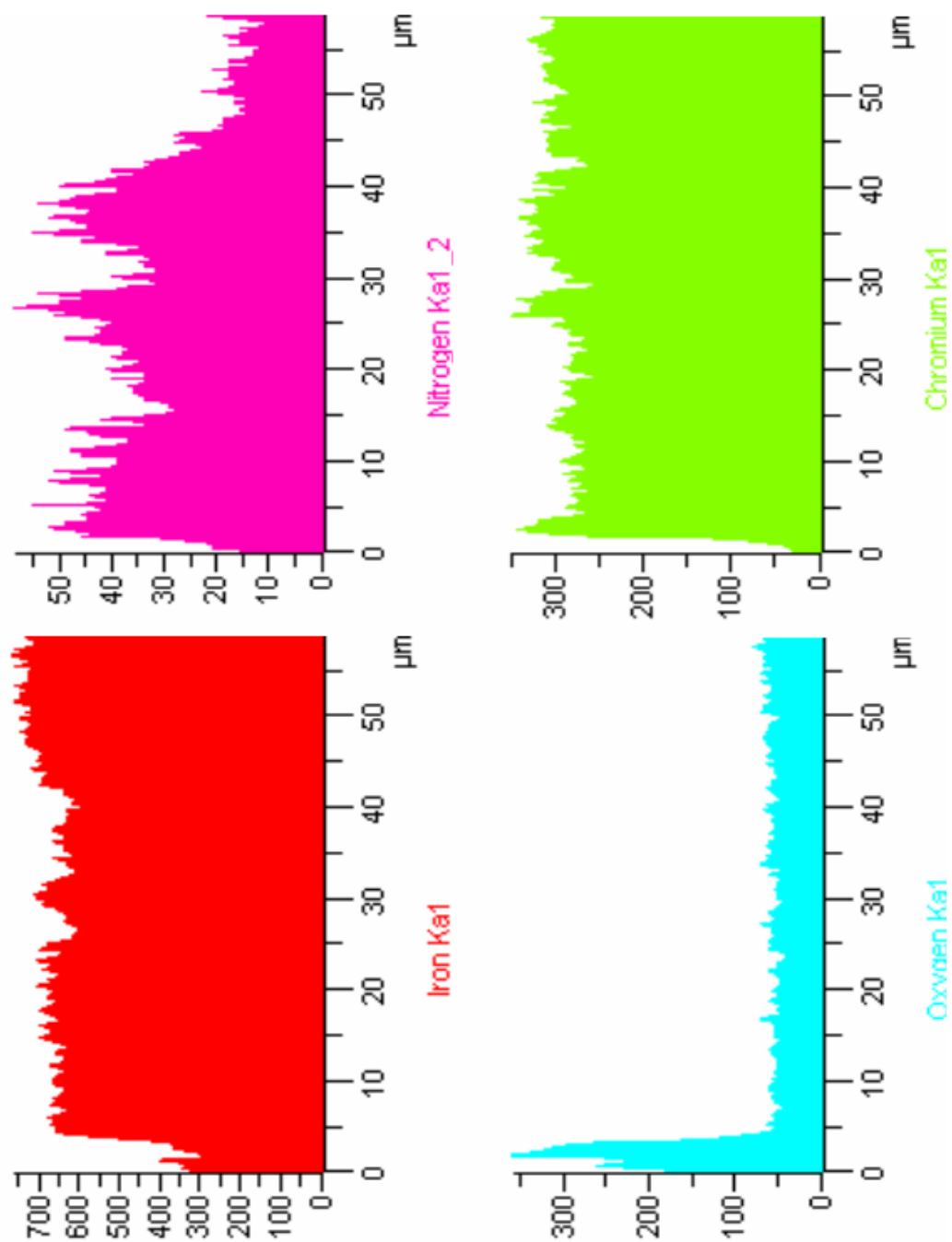


Figura 114. Variación de la concentración de Hierro, Nitrógeno, Oxígeno y Cromo con la profundidad en la probeta **P321-120**.

En cuanto a la morfología de los óxidos formados (Figura 115) se observa que, en este caso, la capa sigue un crecimiento prácticamente paralelo a la superficie, lo que difiere del comportamiento de la nitrocarburation de aceros de baja aleación, en los que se aprecian pequeños frentes de óxido perpendiculares a la superficie. Esto se debe a que el crecimiento del mismo estaba condicionado por la capa blanca subyacente, caracterizada por su elevada porosidad, lo que podría repercutir, en cierta medida, en la adhesión o anclaje de la capa de óxido a la capa nitrurada inferior.

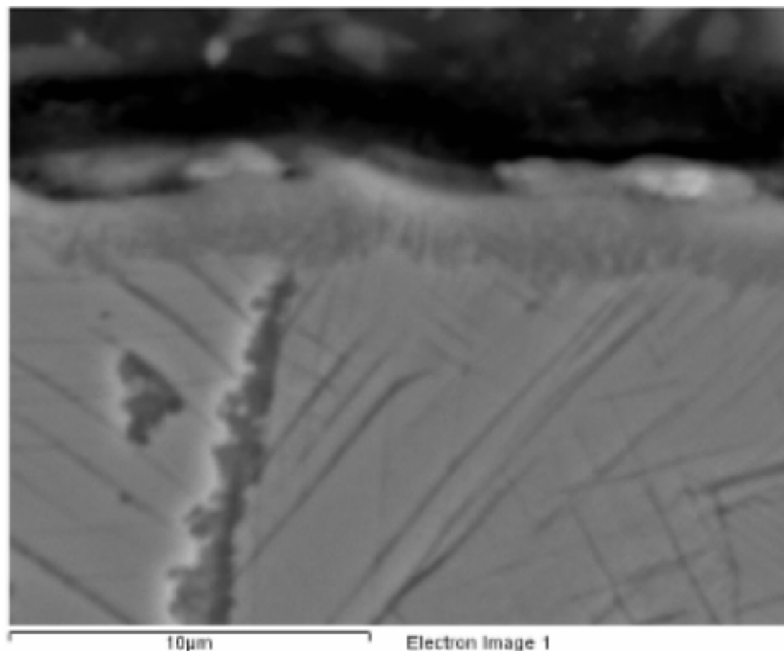


Figura 115. Aspecto morfológico de la capa de óxido (Probeta **P321-120**).

Con objeto de determinar el espesor de la capa de óxido, se realizaron medidas por medios ópticos sobre las probetas metalográficas sin ataque, por ser éstas en las que mejor se aprecian. Para ello se realizaron medidas en distintos campos dentro de la misma probeta. De este modo se puede observar que los espesores de la capa de óxido se mantienen prácticamente constantes en todas las probetas evaluadas, es decir, del orden de 2 μm . En la Tabla 34 se encuentran los valores obtenidos junto con su correspondiente desviación estándar.

Por otra parte, el espesor de la capa nitrurada se sitúa entre 27 y 47 μm dependiendo

del tiempo de mantenimiento en el baño de nitrocarburation. Estos espesores son mucho menores que los obtenidos en aceros de baja aleación. Esto se debe al contenido en cromo, cuya presencia inhibe la actividad del nitrógeno, incrementando la densidad de nitruros y disminuyendo el espesor de capa. En la Tabla 34, se recogen los valores de los espesores en cada región.

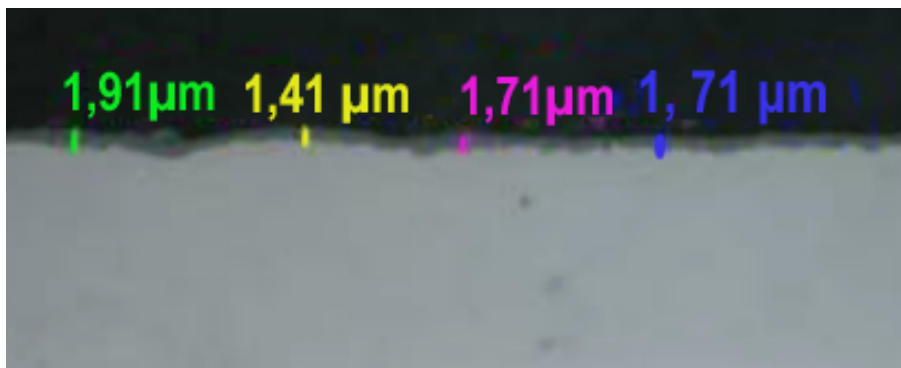


Figura 116. Determinación del espesor de la capa de óxido en la probeta **P321-60**.

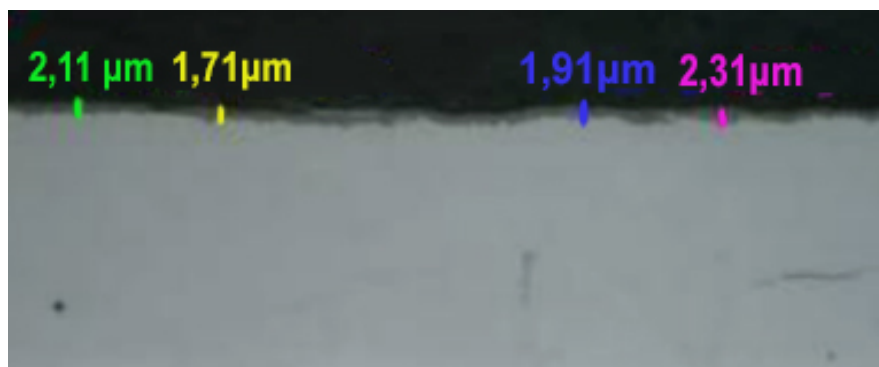


Figura 117. Determinación del espesor de la capa de óxido en la probeta **P321-75**.

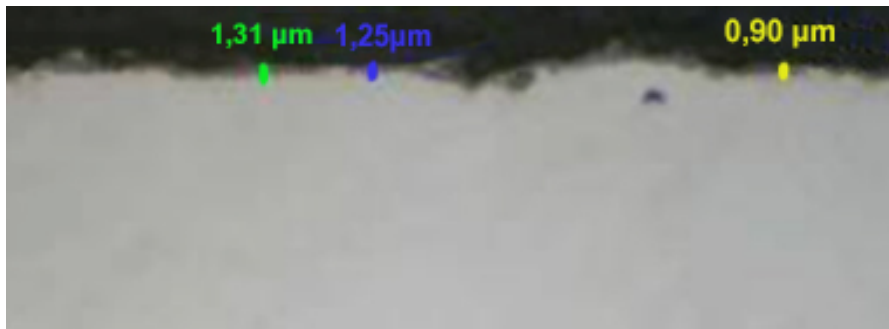


Figura 118. Determinación del espesor de la capa de óxido en la probeta **P321-90**.

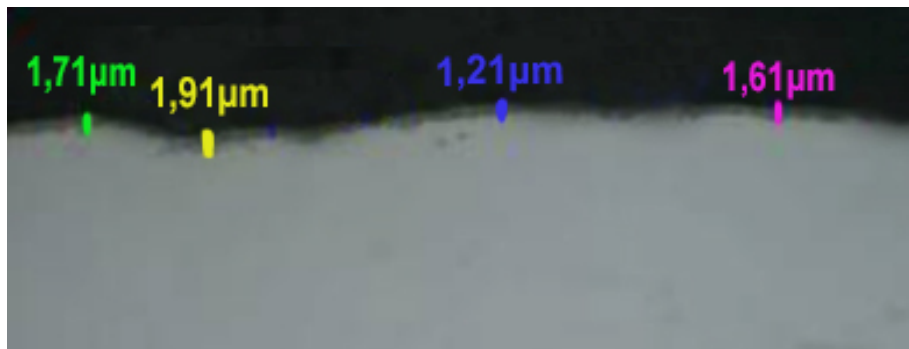


Figura 119. Determinación del espesor de la capa de óxido en la probeta **P321-105**.

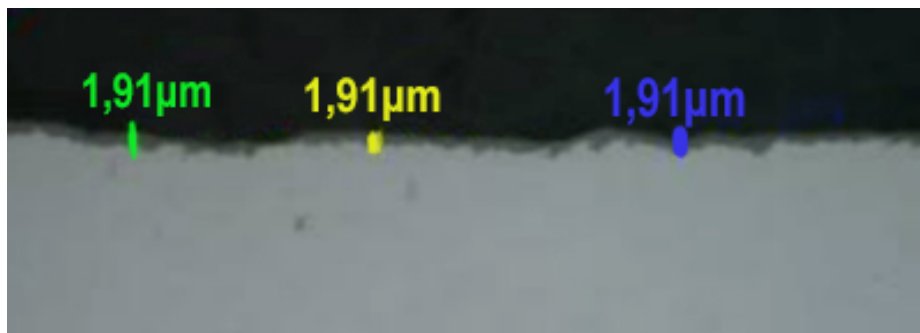


Figura 120. Determinación del espesor de la capa de óxido en la probeta **P321-120**.

PROBETA	Capa de óxidos (μm)		Capa nitrocarburada (μm)	
	Espesor	σ	Espesor	σ
P321-60	1,69	0,21	27,94	0,43
P321-75	1,99	0,28	35,29	1,90
P321-90	1,88	0,54	38,23	1,12
P321-105	1,61	0,29	44,11	0,55
P321-120	1,91	0,00	47,05	1,47

Tabla 34. Resumen de los espesores de la capa de óxidos y capa nitrurada.

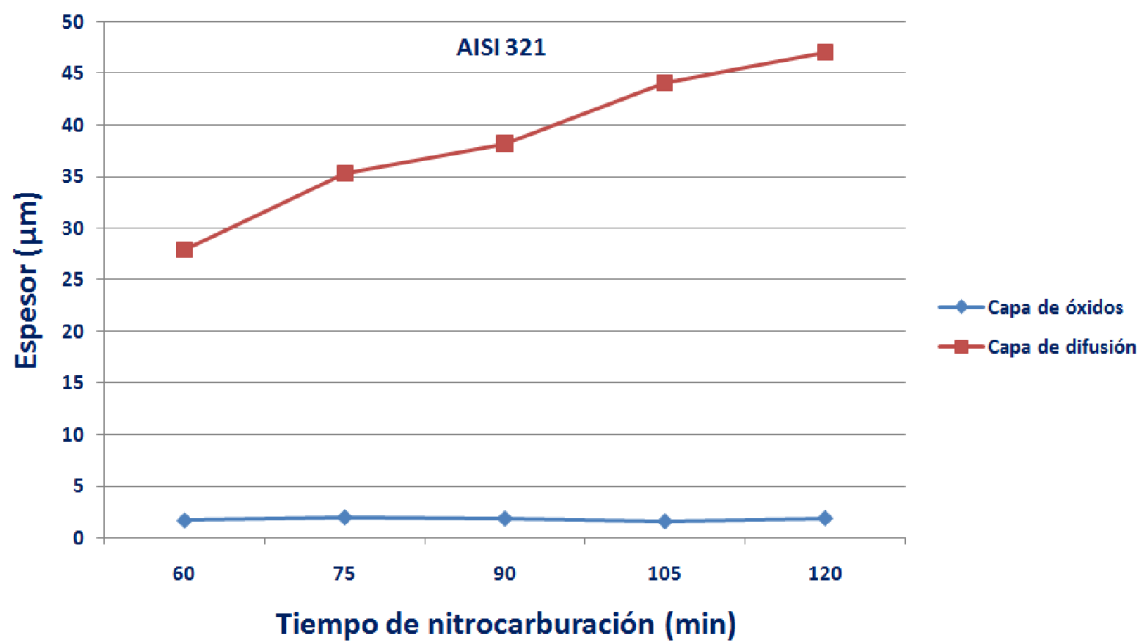


Figura 121. Evolución de los espesores de la capa de óxidos y zona de difusión en el acero AISI 321 en función del tiempo de nitrocarburación.

5.2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Por medio de la técnica de difracción de rayos X, se estudió la estequiometría de los nitruros y óxidos de la capa blanca, así como la capa de óxidos superficiales. Estos son:

- Magnetita (Fe_3O_4).
- Nitruros de hierro ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$).
- Nitruros de cromo (CrN y Cr_2N).
- Óxido de cromo (CrO).
- Carburo de cromo (CrC).
- Nitruro de hierro y cromo (FeCrN).

Los resultados obtenidos muestran la presencia del mismo tipo de compuestos en todas las probetas estudiadas. Así, observamos que en todos los casos el óxido superficial se corresponde con la magnetita (Fe_3O_4), de modo que las hematitas (Fe_2O_3), de propiedades perjudiciales para la corrosión, no estaría presente. Del mismo modo, se distingue la presencia de nitruros de hierro tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$, este último ausente en la capa de compuestos del acero AISI 4340+QT lo que significaría un menor avance en la nitrocarburation al tener la fase γ' menor contenido de nitrógeno. La existencia de óxido de cromo (CrO) puede indicar una mayor dificultad en el crecimiento de la capa de Fe_3O_4 (véase Figura 121). El nitruro de hierro y cromo (FeCrN) se hace más patente a tiempos de tratamiento más largos. La presencia de nitruros y carburos de cromo indicaría un incipiente proceso de sensibilización del acero.

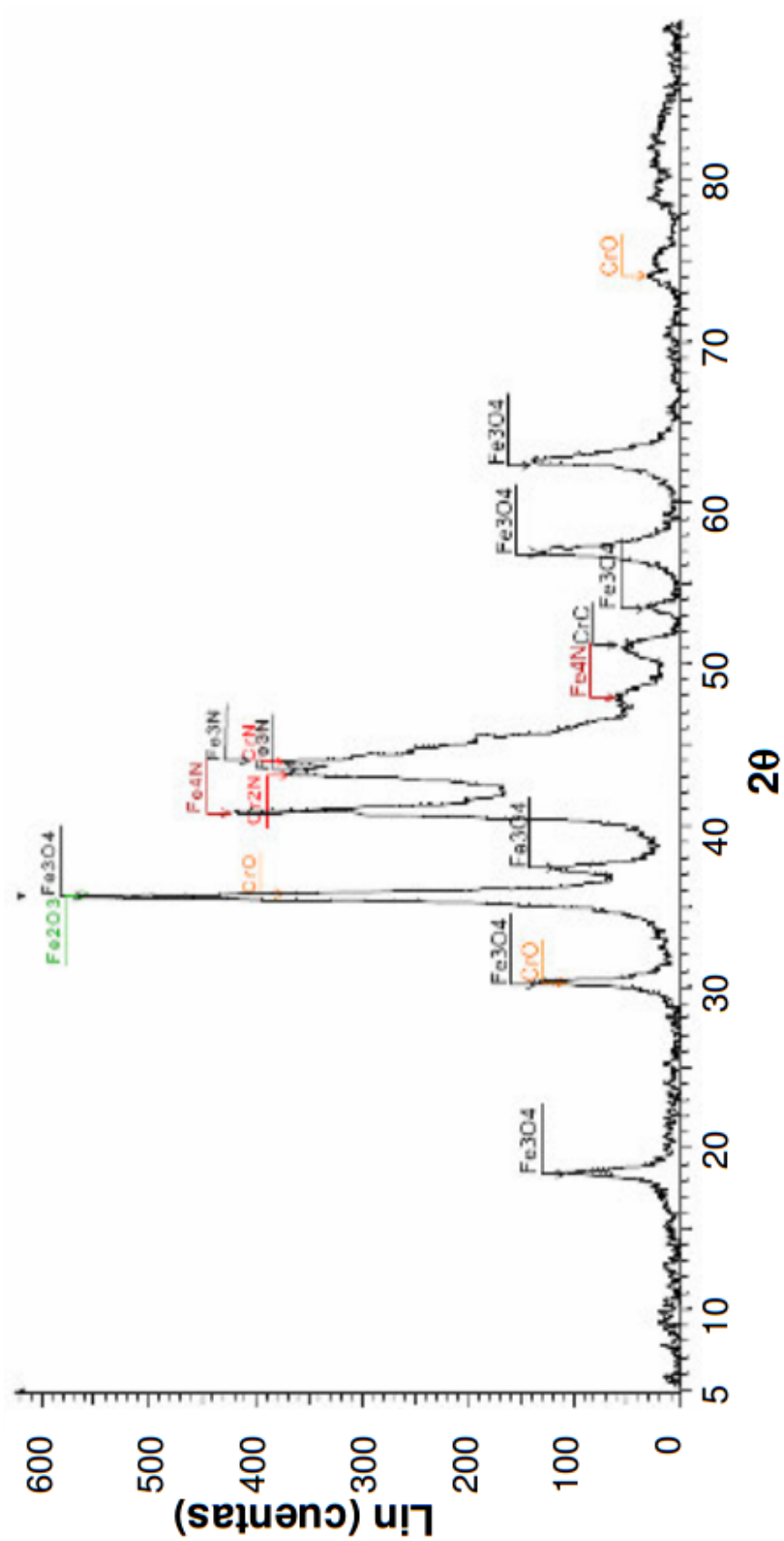


Figura 122. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P321-60**.

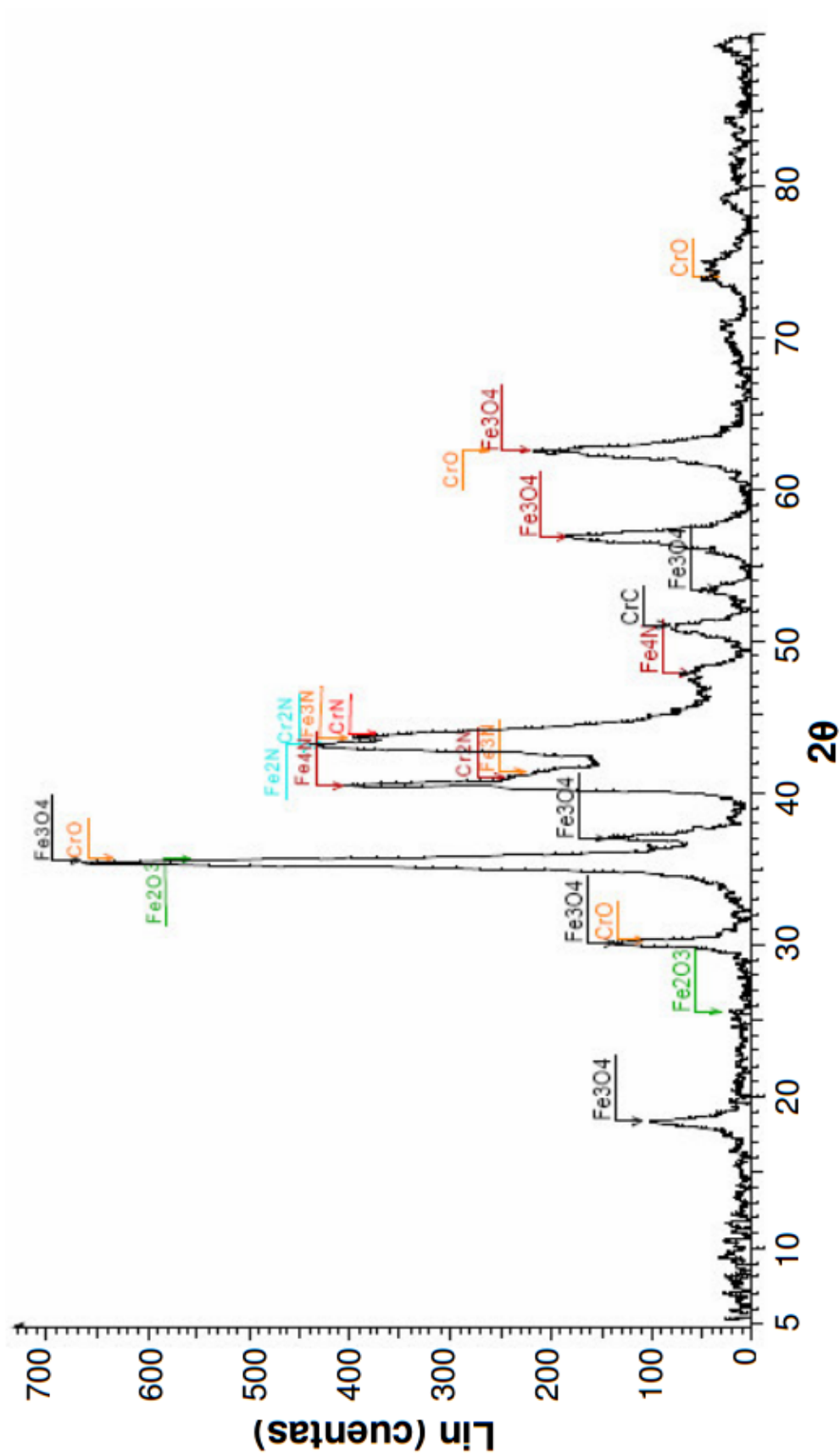


Figura 123. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P321-75**.

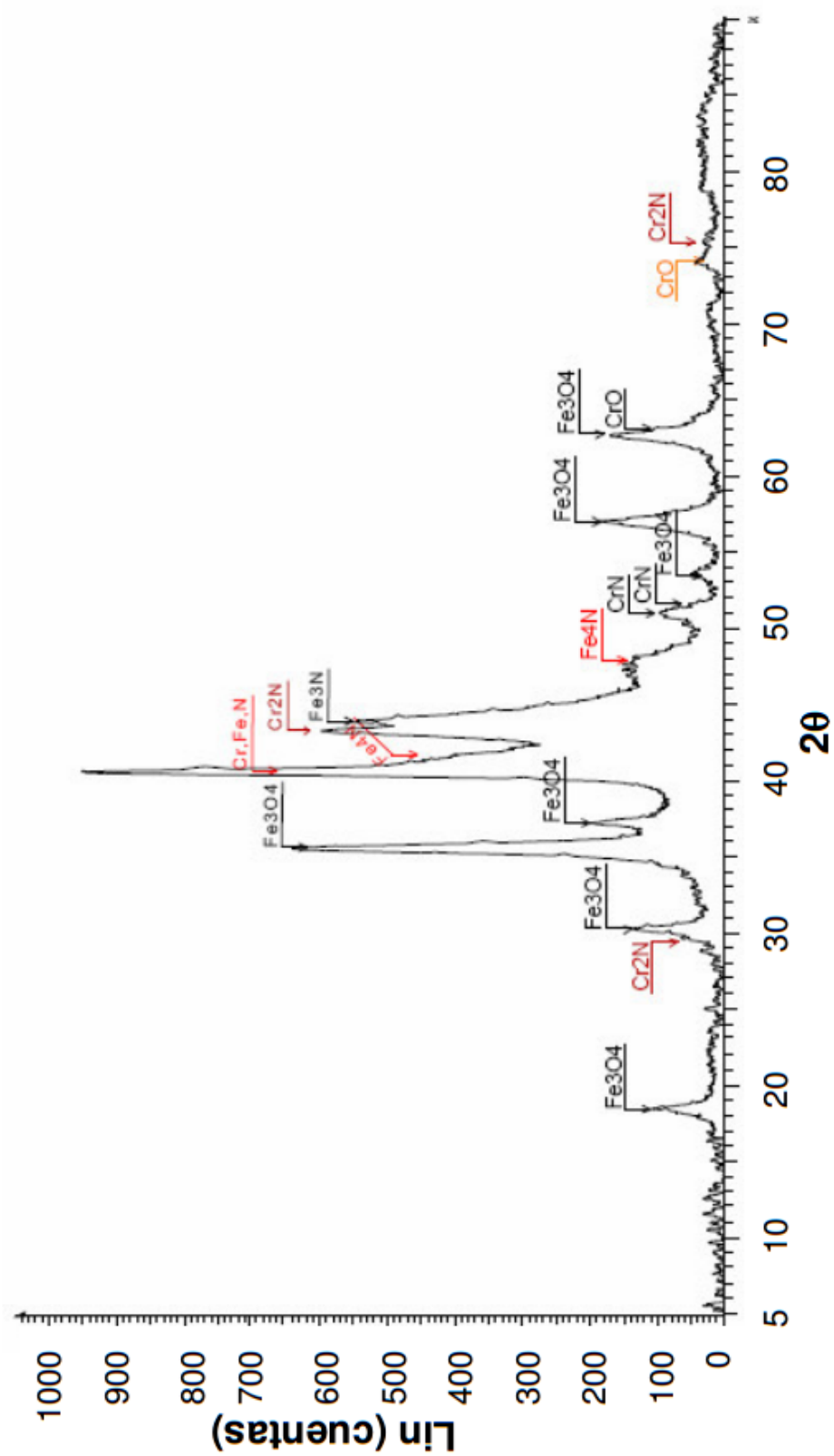


Figura 124. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P321-90**.

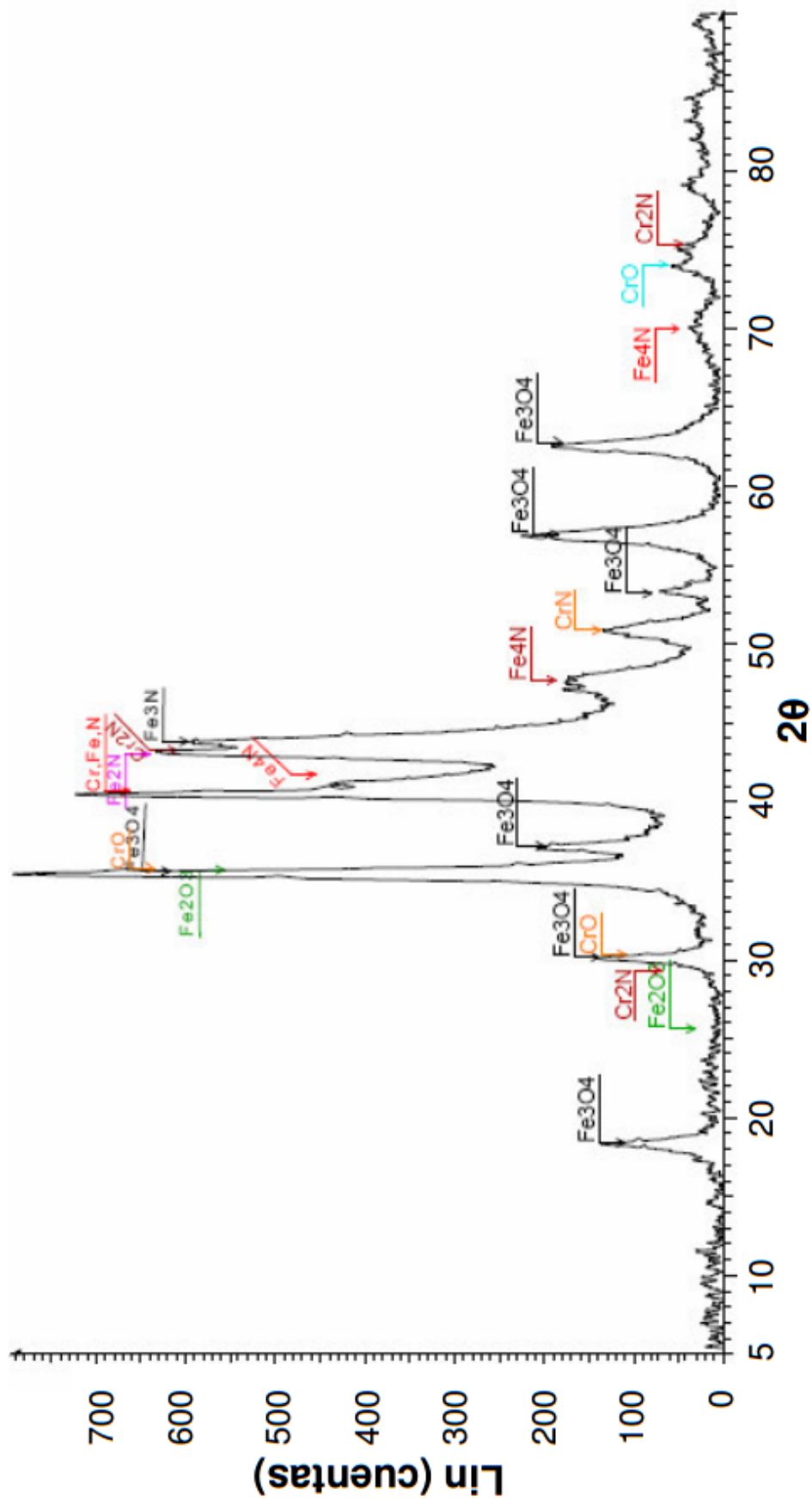


Figura 125. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P321-105**.

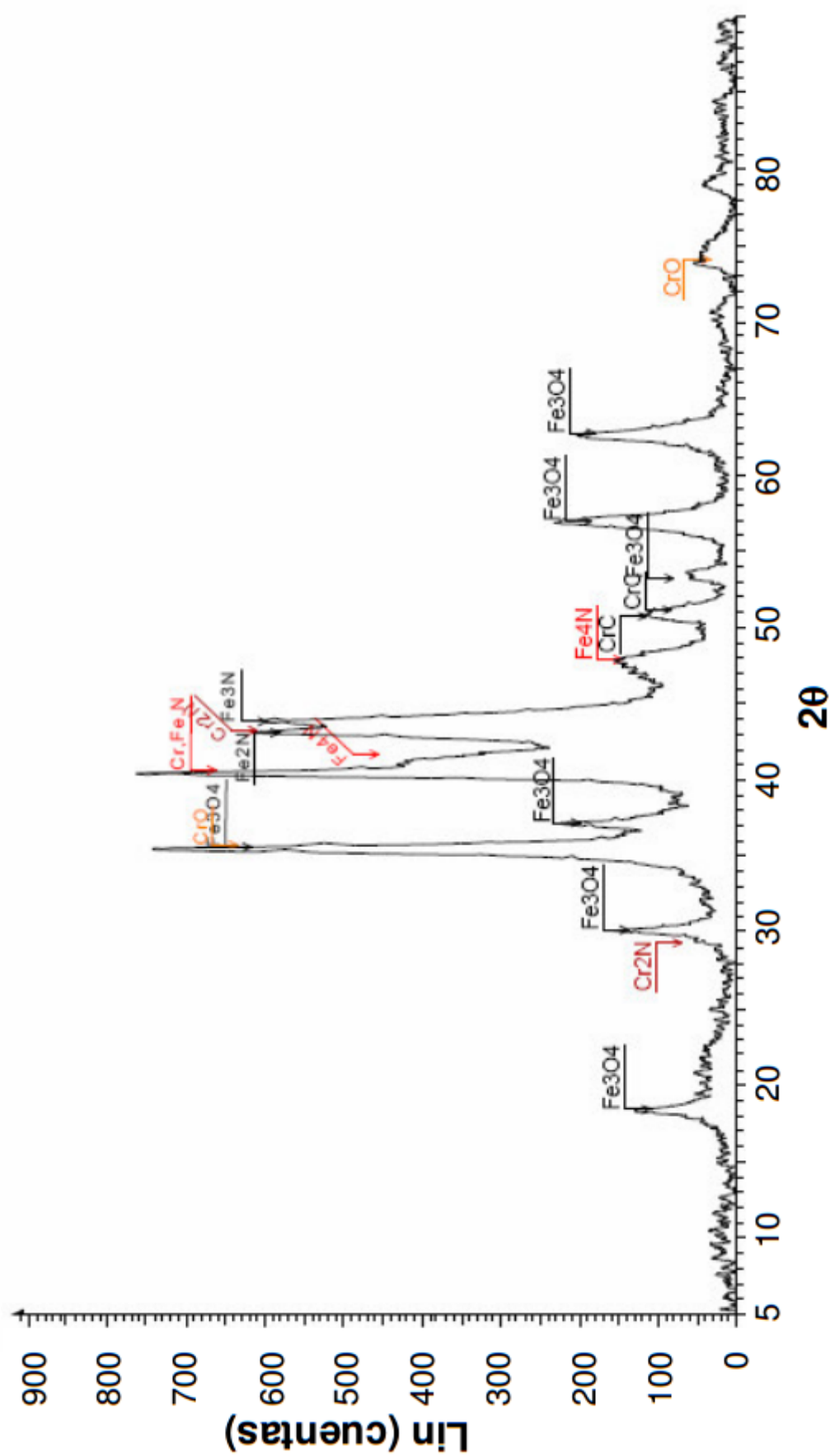


Figura 126. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la superficie de la probeta **P321-120**.

5.2.4 DUREZA

Dado el espesor de la capa nitrurada obtenido, especialmente para un tiempo de permanencia de 60 minutos, se han realizado medidas de dureza mediante nanoindentación por ser ésta una técnica que permite hacer huellas de pequeño tamaño sin necesidad de realizar una inspección visual de las mismas. Sin embargo, hay que decir que, dadas las bajas cargas aplicadas en nanoindentación, existe una mayor dispersión en valores, siendo más sensibles a la presencia de heterogeneidades de la muestra. En este caso, la existencia de nitruros conduce a valores puntuales muy elevados, o muy bajos, dependiendo de cada caso. El diseño experimental implica la aplicación de cargas de 30 mN (3 g). En general se ha realizado un promedio de 7 a 11 huellas en la capa nitrurada, y de 5 huellas en el material base.

En la Tabla 35 se muestran los valores de los barridos de microdurezas realizados en las posiciones que se indican en las micrografías de las Figuras 127 a 131.

En la Figura 132, se muestra gráficamente la variación de la dureza desde la superficie exterior, atravesando la capa nitrurada, hasta llegar al material base. Se observa un comportamiento similar para las distintas probetas evaluadas, donde la dureza varía de forma progresiva desde unos 1200 – 1400 HV en la zona más externa, hasta valores del orden de 300 - 400 HV en el material base. Se distingue una zona desde la superficie hasta una profundidad comprendida entre 20 y 40 μm donde la dureza se mantiene estable, con ciertas fluctuaciones debido a la baja carga aplicada, tras lo cual cae hasta alcanzar el material base. Dicha zona *plateau* o *meseta* es típica de aceros de aleación relativamente alta, y no se aprecia en aceros de baja aleación.

	DUREZA (HV)				
HUELLA	P321-60	P321-75	P321-90	P321-105	P321-120
1	1047	1441	1293	1370	1415
2	1367	1403	1465	1206	1286
3	1177	1439	1393	1248	1277
4	1224	1446	1431	1114	1239
5	1290	1362	573	1279	1258
6	889	1383	418	1218	1344
7	561	1217	334	1194	1292
8	313	1441	342	1172	1012
9	300	981	359	1148	847
10	305	693	374	591	607
11	300	617	487	395	410
12	331	418	-	340	373
13	-	421	-	371	310
14	-	441	-	364	350
15	-	376	-	409	-
16	-	432	-	-	-

Tabla 35. Valores de dureza obtenidos mediante nanoindentación en la sección transversal de las probetas.

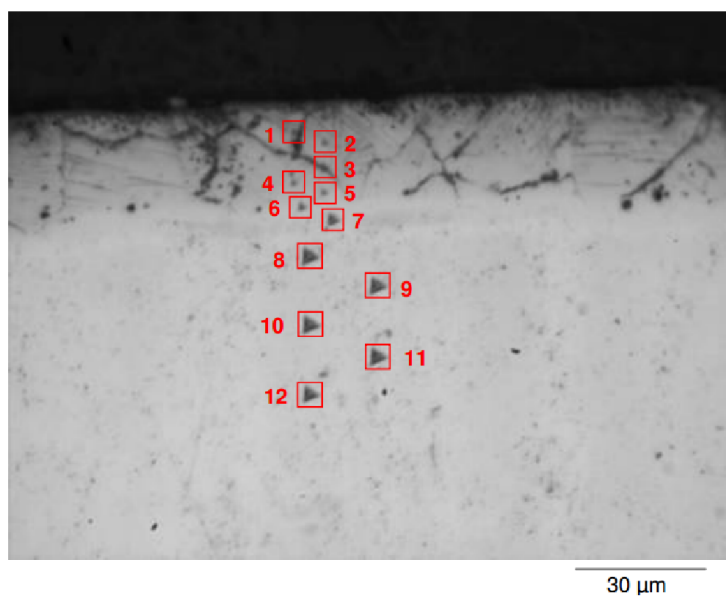


Figura 127. Micrografía óptica de las huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P321-60**.

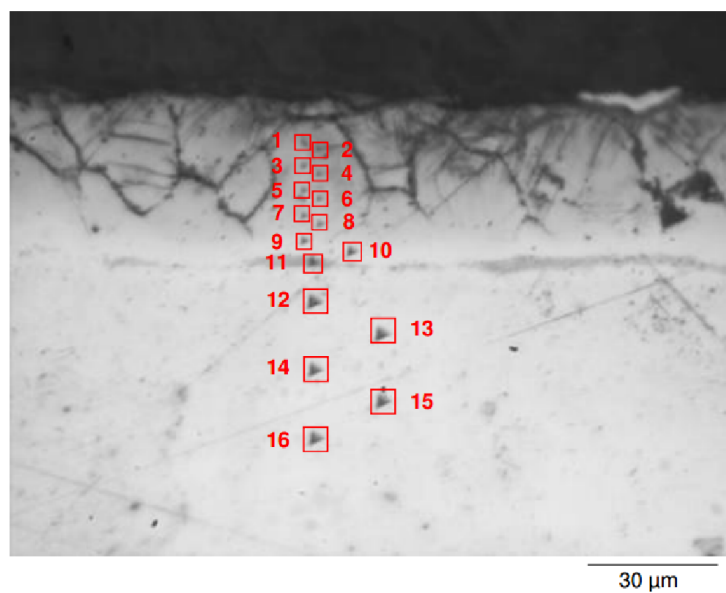


Figura 128. Micrografía óptica de las huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P321-75**.

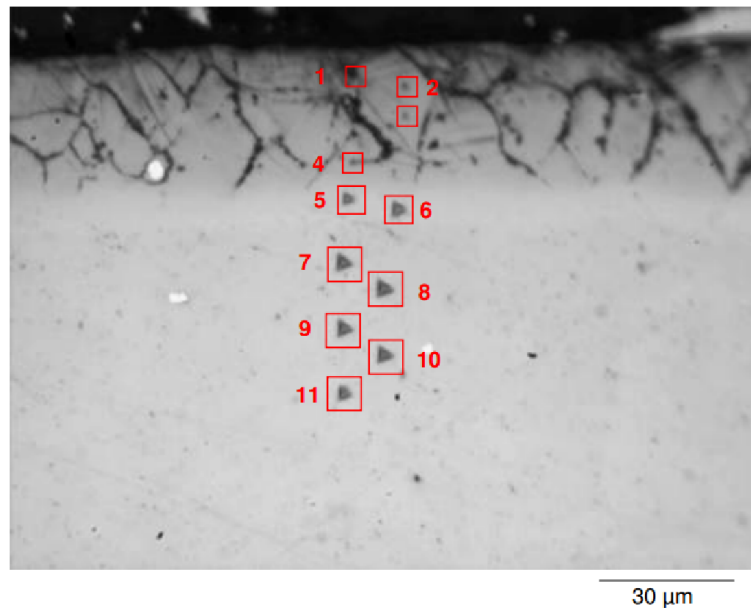


Figura 129. Micrografía óptica de las huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P321-90**.

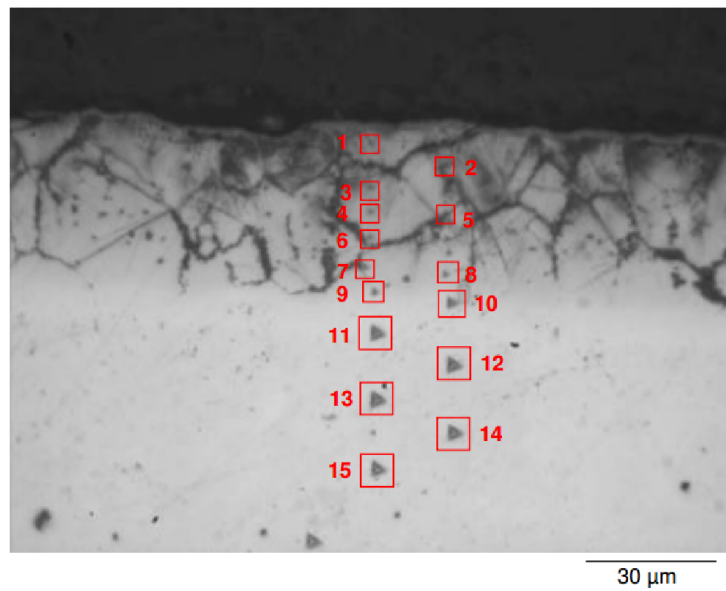


Figura 130. Micrografía óptica de las huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P321-105**.

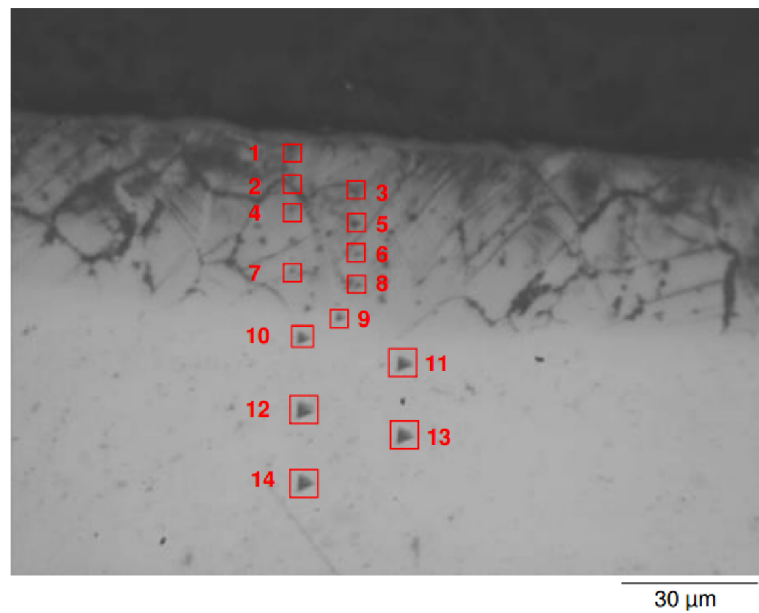


Figura 131. Micrografía óptica de las huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P321-120**.

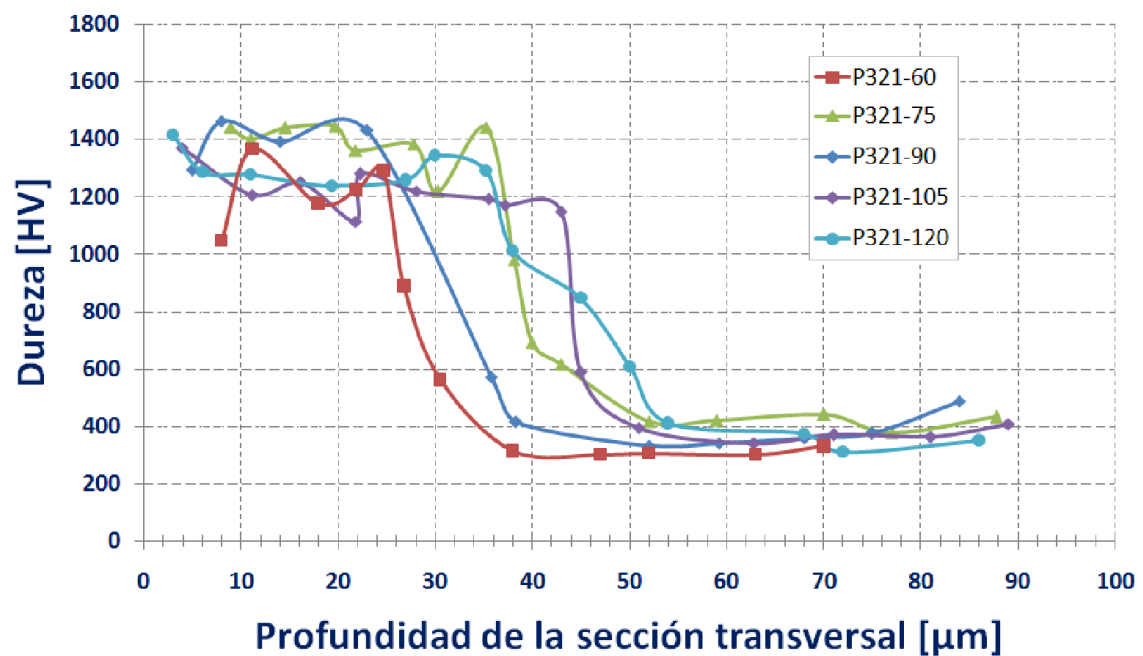


Figura 132. Variación de la dureza en la sección transversal de las diferentes probetas de AISI 321 ensayadas.

5.2.5 ADHESIÓN

De igual manera a lo que se describió en el acero AISI 4340 +QT (Apartado 4.2.4), se llevó a cabo un ensayo de adhesión para determinar si el tipo de crecimiento de la capa de óxido observado en el apartado 5.2.2 Caracterización microestructural influye en la adhesión de éste al sustrato, se realizaron ensayos de rayado sobre las distintas probetas.

En la Tabla 36 se recogen los parámetros de ensayo empleados.

Condiciones de ensayo	
Radio del indentador Rockwell	50 μm
Carga aplicada	20 N
Velocidad de carga	5 N/s
Longitud total	1,9 mm

Tabla 36. Condiciones de ensayo empleadas en el ensayo de rayado.

En la Figura 133 se incluye la evolución de dichos parámetros en el transcurso de un ensayo de rayado, mientras que en la Figura 134, se muestra una macrografía en la que se aprecian los dos rayados realizados a 45° de las líneas de acabado superficial.

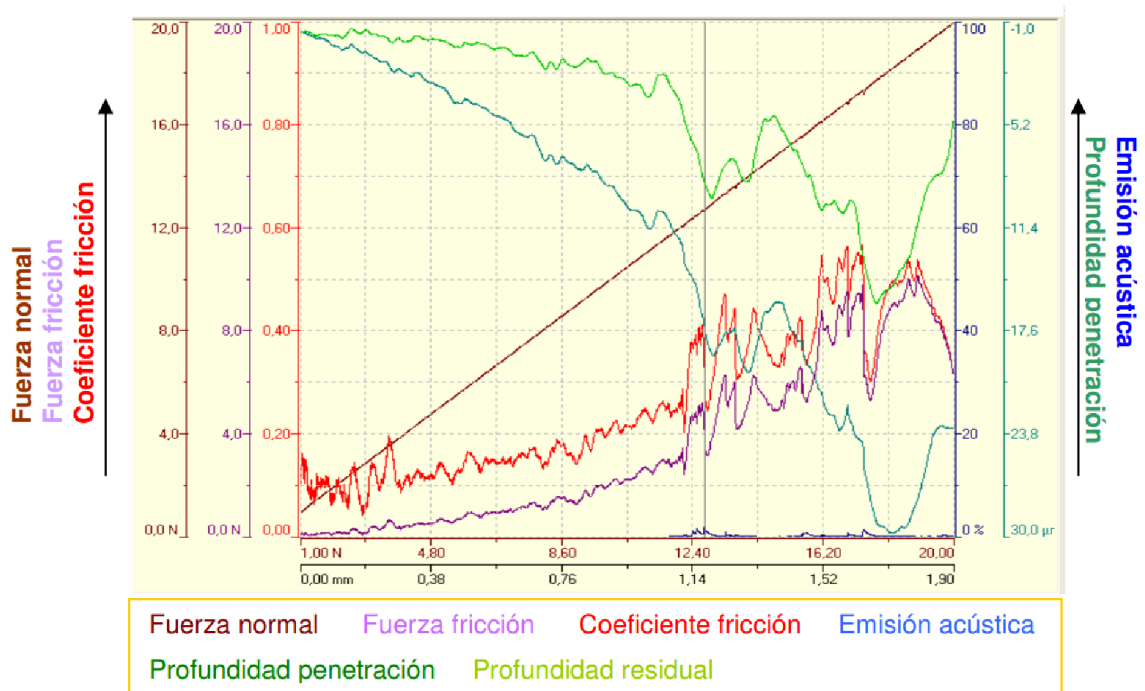


Figura 133. Parámetros monitorizados en el transcurso del ensayo de rayado.

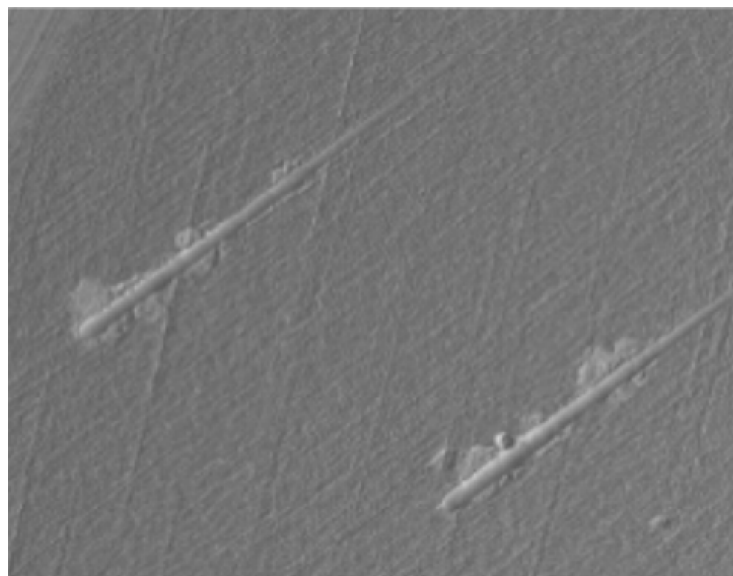


Figura 134. Delaminación del óxido superficial observado por microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la Figura 135, se muestra un histograma en el que se representan las cargas críticas para la delaminación del óxido de hierro en función del tiempo de mantenimiento en el baño de sales de nitrocarburo de las distintas probetas. Se observa que las diferencias entre las cargas críticas no son muy significativas, teniendo en cuenta que el ensayo en sí mismo lleva asociada una dispersión considerable de datos, relacionada con numerosos factores como puede ser la subjetividad asociada a la determinación visual de las cargas críticas, entre otros. Cabe señalar, también, que el acabado superficial de dicha probeta puede jugar un papel importante, si bien en todos los casos las medidas se han realizado a unos 45° de las líneas de acabado superficial y se ha encontrado una gran consistencia entre las repeticiones realizadas. En cualquier caso, resulta un tanto llamativo las diferencias que existen en las adhesiones de los óxidos formados sobre el acero inoxidable, dado que estos poseen, aproximadamente, el mismo espesor y la misma composición (Ver apartado 5.2.3 Difracción de rayos X). Con lo cual, no existe una explicación satisfactoria que justifique las diferencias de las probetas P321-90 y P321-105 respecto a las restantes.

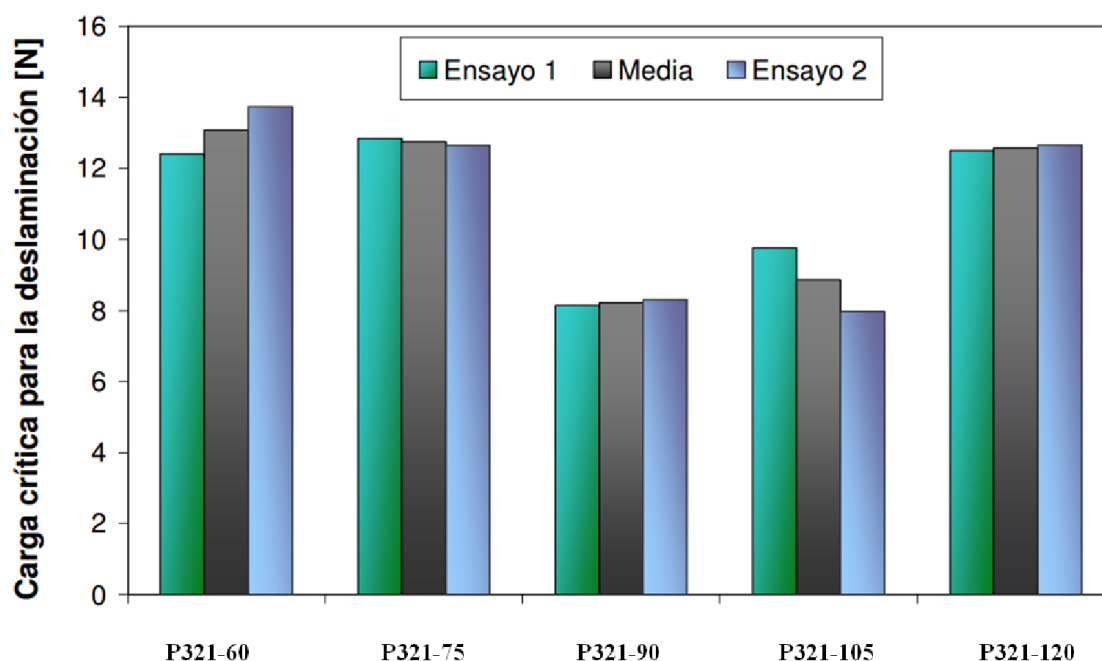


Figura 135. Cargas críticas para la delaminación del óxido de hierro en función del tiempo de mantenimiento en el baño de TENIFER QPQ® de las probetas de AISI 321.

5.2.6 RESISTENCIA AL DESGASTE

Las condiciones de ensayo para la determinación del coeficiente de fricción y resistencia al desgaste, difieren, únicamente, en el tipo de pin empleado y carga aplicada en el ensayo. En la Tabla 37, se resumen los distintos parámetros utilizados.

En la Tabla 38 se indican los valores de la constante de desgaste, k , en $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ obtenidos para las muestras ensayadas. Dichos valores se han calculado a partir de la ecuación de Archard [136]. El volumen desgastado calculado mediante perfilometría de contacto, con una fuerza normal aplicada en el contacto de 10N y una distancia de deslizamiento de 500 m se pueden ver en dicha tabla. Cabe señalar que, por limitación de espacio, cada uno de estos ensayos se ha realizado únicamente dos veces con cada contraparte estática para asegurar la repetibilidad de los resultados obtenidos. Sin embargo, en aquellos casos en los que se ha encontrado cierta dispersión se han realizado tres ensayos.

Parámetro	Valores (Desgaste)	Valores (Fricción)
Velocidad lineal (m/s)	0,10	0,10
Distancia recorrida (m)	250	250
Velocidad angular (rpm)	273	273
Número de ciclos	11375	11375
Carga normal (N)	10	1
Contraparte dinámica	Probetas y metal base	Probetas y metal base
Contraparte estática	Al_2O_3	100Cr6
Tipo de contacto	Bola sobre plano	Bola sobre plano
Temperatura (°C)	25 °C	25 °C

Tabla 37. Parámetros empleados en la determinación del coeficiente de fricción y resistencia al desgaste.

Probeta	Volumen desgastado, mm ³	Coefficiente de específico desgaste k (mm ³ ·m ⁻¹ ·N ⁻¹)
Material base	0,87	3,49·10 ⁻⁰⁴
P321-60	0,03	1,20·10 ⁻⁰⁵
P321-75	0,04	1,50·10 ⁻⁰⁵
P321-90	0,03	1,10·10 ⁻⁰⁵
P321-105	0,02	9,83·10 ⁻⁰⁶
P321-120	0,03	1,05·10 ⁻⁰⁵

Tabla 38. Volumen desgastado y el correspondiente coeficiente específico de desgaste obtenidos en los ensayos *pin on disk* para las diferentes probetas.

Así mismo, en la Figura 136, se compara gráficamente el coeficiente de desgaste obtenido en las piezas nitrocarbadas frente al material sin tratar. Se observa que el coeficiente de desgaste es del orden de 30 veces menor en las probetas nitrocarbadas. Dentro de ellas se han alcanzado valores muy semejantes (ver Figura 137).

Por otro lado, en todos los casos el desgaste ha dado lugar a surcos con una profundidad de aproximadamente 5–6 μm en las probetas tratadas, es decir, que en todos los casos se está ensayando la capa nitrocarbada dado que el óxido es del orden de 2 μm.

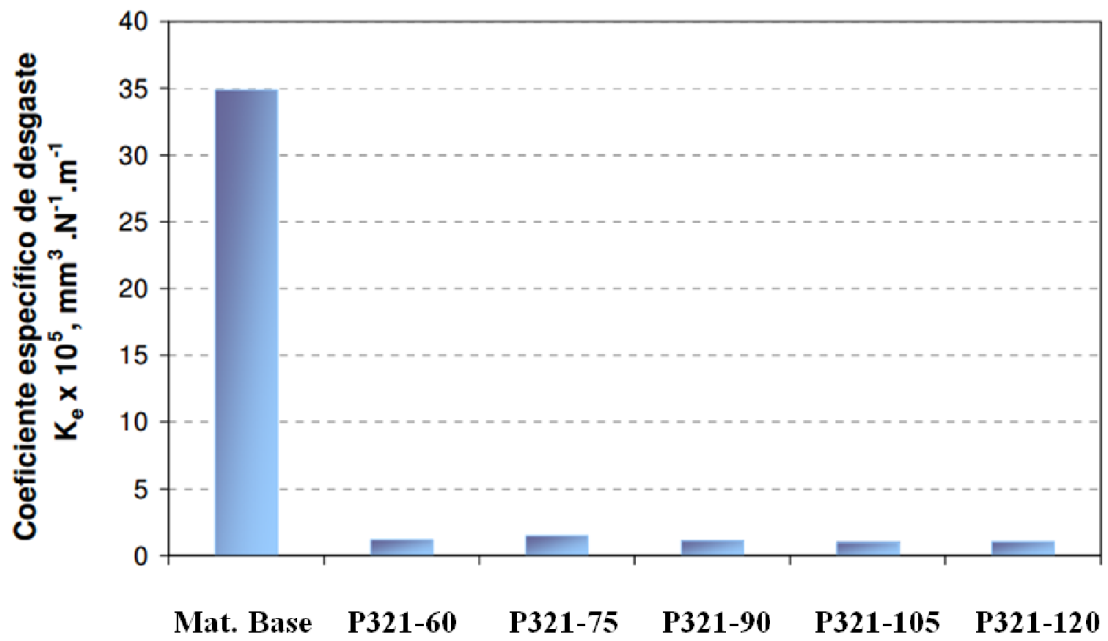


Figura 136. Coeficiente específico de desgaste obtenido para todas las muestras ensayadas.

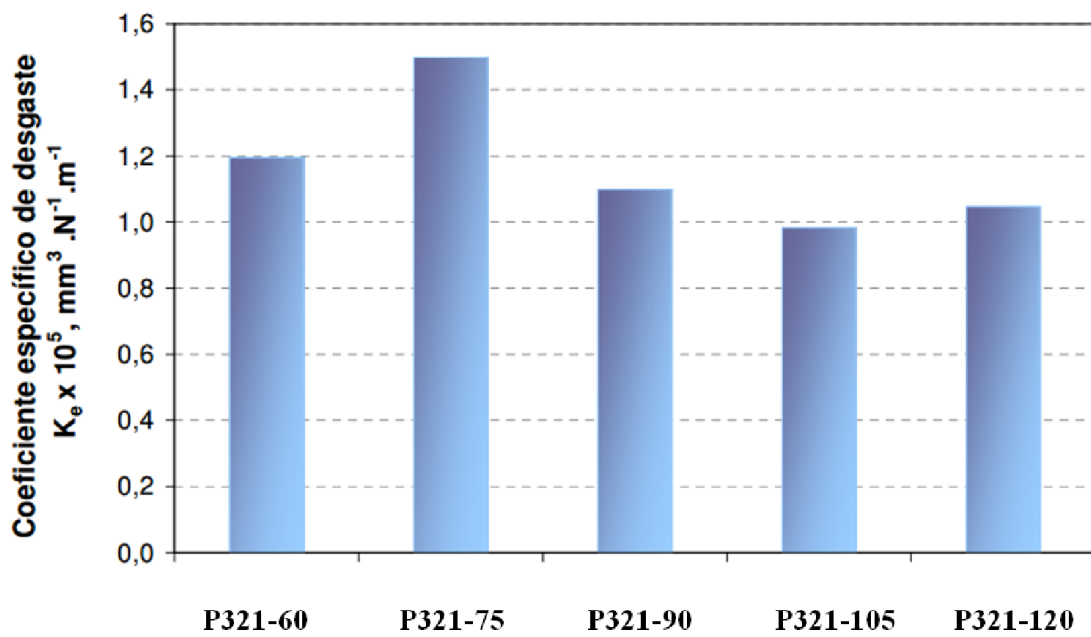


Figura 137. Detalle de la figura 80. Coeficiente de desgaste obtenido para todas las probetas nitrocarburadas.

Por último, en la Figura 138 se muestra la evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento en el material sin tratar y en las probetas nitrocarburadas. En las probetas nitrocarburadas se observa una zona inicial que llega hasta 100 metros, aproximadamente, donde el coeficiente es estable y bajo (0,1 - 0,3). Llegados a este punto, cabe suponer que bien el óxido rompe y se produce una interacción del óxido con el pin que conduce a un aumento progresivo de dicho coeficiente hasta alcanzar valores de entre 0,6 – 0,7 más propios de un contacto tipo metálico, semejante al determinado en el material base. Hay que señalar que en el caso de la probeta P321-60, se encontró un comportamiento reproducible por el cual el coeficiente se mantuvo en torno a 0,1 – 0,2 a lo largo de todo el ensayo como puede verse en la Figura 138.

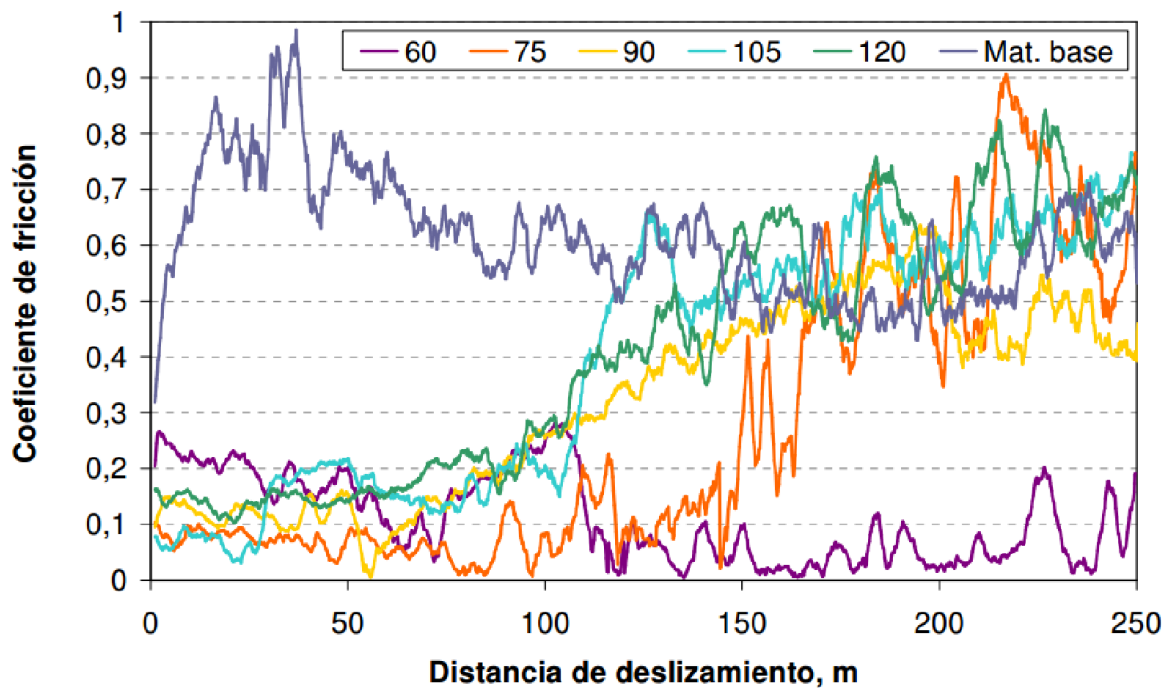


Figura 138. Variación de coeficiente de fricción frente a la distancia de deslizamiento de los ensayos de fricción.

En la Tabla 39 se muestran unas macrografías tomadas mediante una lupa estereoscópica SZ-TR (Olympus) de las huellas de fricción y del pin empleado. A excepción de la probeta P321-60, el resto muestra la presencia de material adherido en los surcos, si bien en estas imágenes no se aprecia para la probeta P321-120. Para confirmar dichas observaciones se realizó un análisis composicional semicuantitativo y morfológico mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido. El análisis al microscopio electrónico de barrido indica que la distinta coloración encontrada en el interior del surco originado en el ensayo de fricción se debe únicamente al aplastamiento de las protuberancias superficiales y por tanto es únicamente de origen morfológico.

Tal y como puede comprobarse en la Tabla 40, la composición se mantiene igual tanto en las regiones oscuras (Espectro 1) como en el exterior del surco (Espectro 2).








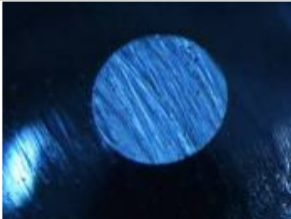








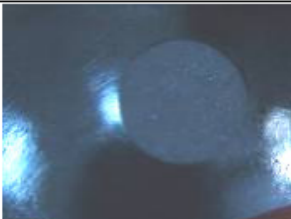
PROBETAS	HUELLAS DE FRICCIÓN		Contraparte-100Cr6
MATERIAL BASE			
P321-60			No se formó huella
P321-75			
P321-90			
P321-105			
P321-120			

Tabla 39. Detalle de las huellas de fricción generadas en las probetas, así como de los pines de acero 100Cr6 empleados en los diferentes ensayos.

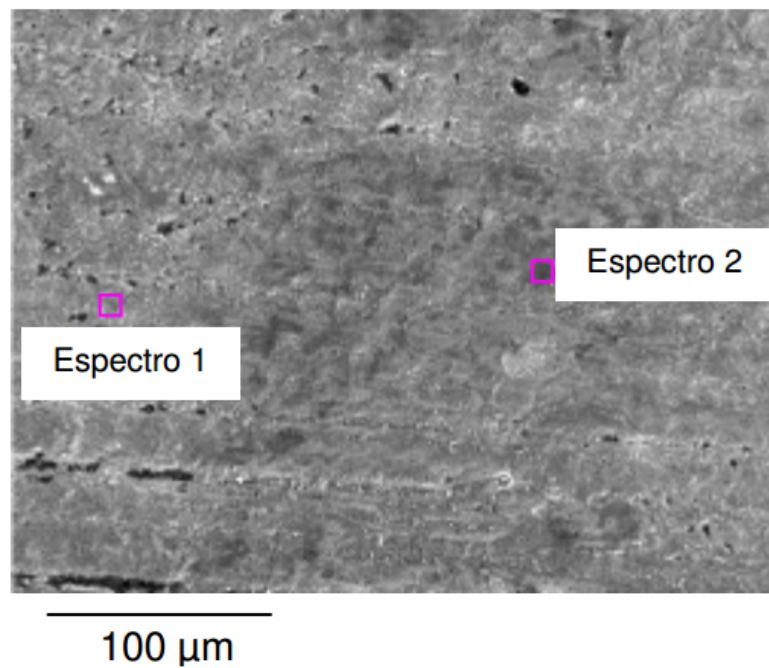


Figura 139. Micrografía de la huella resultante del ensayo de fricción realizada sobre la probeta **P321-60**.

Espectro	C	O	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Espectro 1	6,02	31,65	0,80	2,24	15,28	0,59	34,25	9,18
Espectro 2	6,20	32,31	0,70	2,33	15,58	0,74	32,20	9,94

Tabla 40. Análisis de la composición química de dos regiones de apariencia superficial diferenciada, Espectros 1 y 2 tomados en la probeta P321-60.

Por el contrario, en todas las probetas restantes se ha encontrado material adherido en forma de parches en el interior del surco. Este material se corresponde, en esencia, con óxido de hierro que presumiblemente procedería del pin de acero (100Cr6) dado el desgaste experimentado por ambas contrapartes que indican que, mientras que la capa de óxido de hierro del acero inoxidable parece estar intacto (salvando los mencionados aplastamientos), el pin se ha desgastado considerablemente. Este desgaste implica la generación de partículas que debido a las temperaturas alcanzadas en el contacto, se habrían oxidado y puntualmente se

podrían adherir al material ensayado. En la Figura 141 se muestra con mayor detalle uno de los pines empleados en el ensayo del coeficiente de fricción. Se aprecia claramente que el pin presenta material adherido en el borde del mismo, que consiste en esencia en óxido de hierro, tal y como indica el Espectro 1 de la Tabla 41.

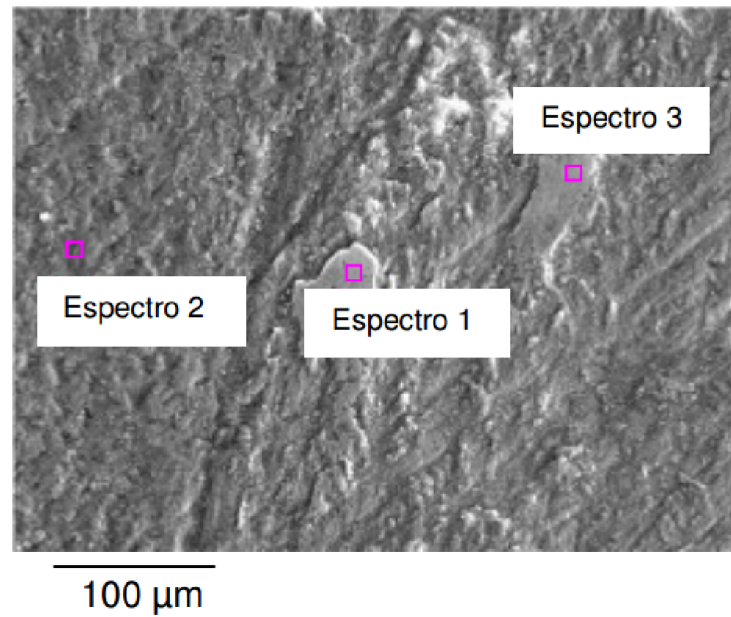


Figura 140. Micrografía de la huella resultante del ensayo de fricción realizada sobre la probeta **P321-120**.

Espectro	C	O	Si	Ti	Cr	Fe	Ni
Espectro 1	2,87	37,38	0,29	-	2,35	56,21	0,49
Espectro 2	9,40	35,92	0,62	1,71	9,05	35,90	7,41
Espectro 3	6,97	38,36	0,22	0,16	2,75	50,95	0,59

Tabla 41. Análisis de la composición química de dos regiones de apariencia superficial diferenciada, espectros 1, 2 y 3 tomados en la probeta **P321-120**.

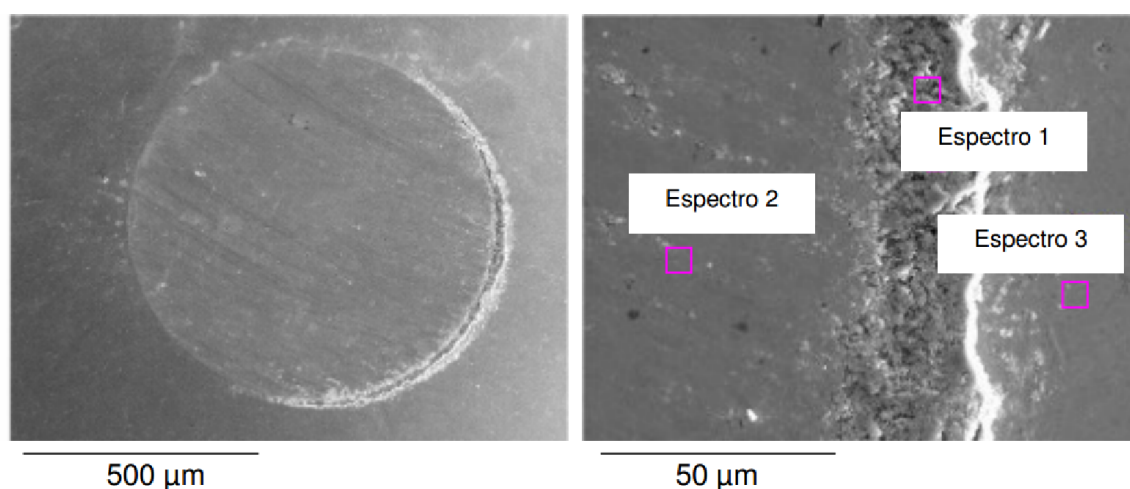


Figura 141. Macrografía y micrografía de la huella resultante del ensayo de fricción en el pin de acero 100Cr6 empleado en el ensayo de la probeta **P321-120**.

Espectro	C	O	Si	Cr	Fe
Espectro 1	3,86	35,63	0,24	1,49	58,78
Espectro 2	2,87	-	0,35	1,74	95,04
Espectro 3	3,47	-	0,35	1,57	94,61

Tabla 42. Análisis de la composición química de dos regiones de apariencia superficial diferenciada, espectros 1, 2 y 3 tomados en el pin de acero 100Cr6 empleado en el ensayo de la probeta **P321-120**.

Por último, con motivo de completar el análisis que justifique las diferencias encontradas en el coeficiente de fricción, se estudió la morfología de los óxidos en la superficie. En las Figuras 142 y 143 se aprecia que la probeta P321-60, especialmente, y la probeta P321-75, ligeramente, presentan un acabado diferenciado. Puede observarse que en las probetas restantes se aprecia una mayor porosidad aunque, presumiblemente, dadas las dimensiones de dichos poros, no pueden ser detectados por el perfilómetro de contacto (con radio de punta 2,5 μm). De modo que en dichas porosidades, probablemente, sea más fácil la adhesión del metal desgastado del pin, incrementando de esta manera el coeficiente de fricción. Por ello la mayor calidad del óxido formado en la probeta P321-60, es decir, su compactación y homogeneidad pueden ser responsables del mejor deslizamiento de

dicha probeta. En la Figura 144 se muestra dicho acabado con mayores aumentos.

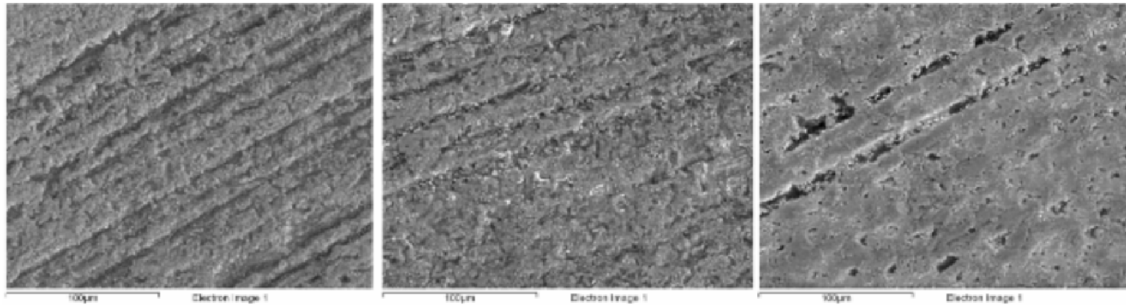


Figura 142. Aspecto morfológico de los óxidos formados en las probetas **P321-60** (izquierda), **P321-75** (centro) y **P321-90** (derecha).

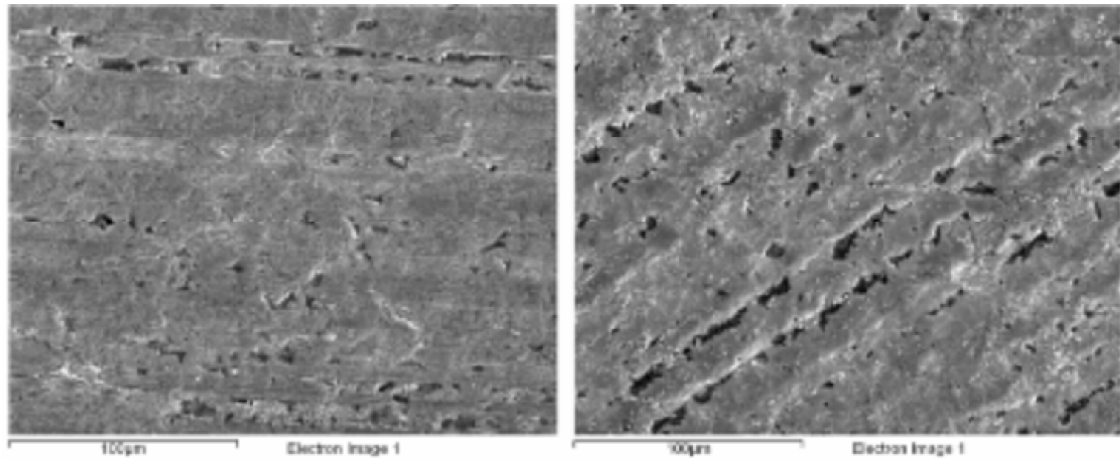


Figura 143. Aspecto morfológico de los óxidos formados en las probetas **P321-105** (izquierda) y **P321-120** (derecha).

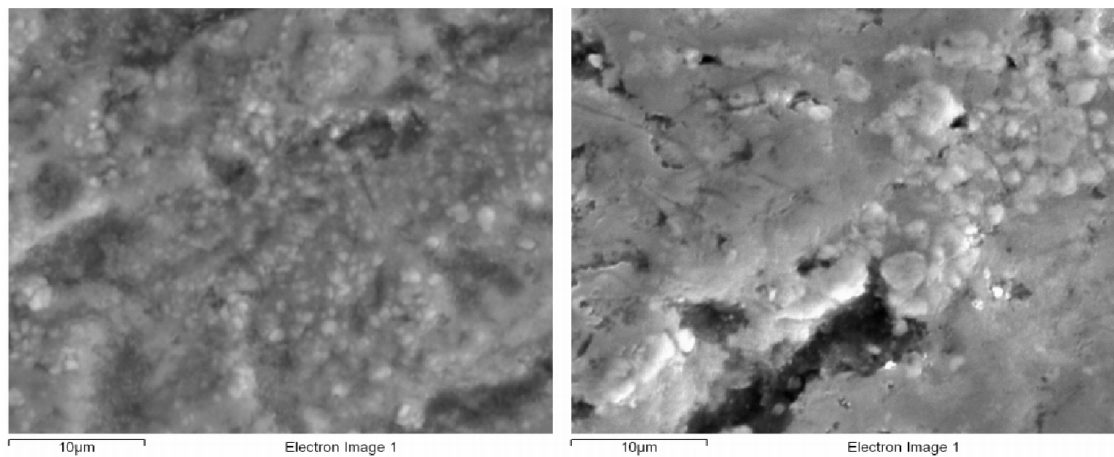


Figura 144. Aspecto morfológico de los óxidos formados en las probetas **P321-60** (izquierda) y **P321-120** (derecha).

5.2.7 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Por medio de un potenciostato, se llevó a cabo un ensayo de corrosión. La polarización potenciodinámica con barrido cíclico se realizó desde -200 hasta +800mV/ESC para todas las probetas ensayadas. Previamente se realizó una medida del potencial libre de corrosión en cada una de las probetas para establecer los extremos del intervalo de polarización. En todos los casos se utilizó una disolución de 35 g/l de NaCl a temperatura ambiente y con agitación suave. Se empleó el electrodo saturado de calomelanos (ESC) como electrodo de referencia y, como contraelectrodo, una malla de platino. El barrido de potencial fue de 120mV/min, con un mantenimiento previo de 200s en el potencial catódico de inicio del ciclo (-200mV/ESC). Las superficies se ensayaron haciendo una limpieza previa con alcohol.

El ensayo realizado determina el valor de la densidad de corriente al ir variando el potencial aplicado al sistema. La densidad de corriente se puede relacionar inversamente con la resistencia a la corrosión del material ensayado. Así, cuanto más pequeña sea la densidad de corriente, mayor será la resistencia a la corrosión del material en el medio ensayado. Por convenio, se suele considerar que un valor inferior a 10 μ A/cm² de densidad de corriente indica un estado de pasividad y, por tanto, de elevada resistencia a la corrosión. En la Figura 145 se representan las curvas de polarización obtenidas para todas las muestras ensayadas.

Se observa una diferencia clara entre el comportamiento del material base y el de las probetas recubiertas. Así, en el material base, a partir de 200 mV vs. ESC se tiene un intenso incremento de la densidad de corriente, originado por la intensa corrosión presente en la zona del material en contacto con la junta de sellado de la celda electroquímica. Esa zona puede asimilarse a un resquicio, donde las propiedades agresivas del medio se ven potenciadas, siendo, por tanto, un lugar preferente de ataque. El resto del material expuesto permanece prácticamente inalterado.

En cuanto a las probetas tratadas, todas, a excepción de la P321-90, presentan una zona de pasividad muy ancha, perdiéndose esa capacidad a potenciales elevados, por lo que se puede considerar que su resistencia a la corrosión en este medio es elevada,

tal como ponen de manifiesto los valores de la densidad de corriente de corrosión (Tabla 43) que están claramente por debajo del límite de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En la Figura 146, se representan sólo las curvas de polarización de las muestras nitrocarbурadas para destacar las diferencias entre ellas. Se observa que en la muestra P321-90 se supera el límite de pasividad apenas iniciado el ensayo. En el resto de las muestras, la densidad de corriente se mantiene claramente por debajo del límite de pérdida de pasividad, siendo la peor en este punto la muestra P321-105. En todos los casos, una vez superado el límite de pasividad, la densidad de corriente es relativamente elevada, lo que implicaría una peor resistencia a la corrosión en medios muy agresivos, aunque en varios órdenes de magnitud por debajo del material base. De todo esto se puede deducir que no existe una relación clara entre el tiempo de nitrocarbурación en baño de sales y la estabilidad de la capa pasiva.

En la Tabla 43 se muestran los valores de potencial y densidad de corriente de corrosión obtenidos a partir de las curvas de polarización, así como el valor del potencial a partir del cual la densidad de corriente supera el límite de pasividad.

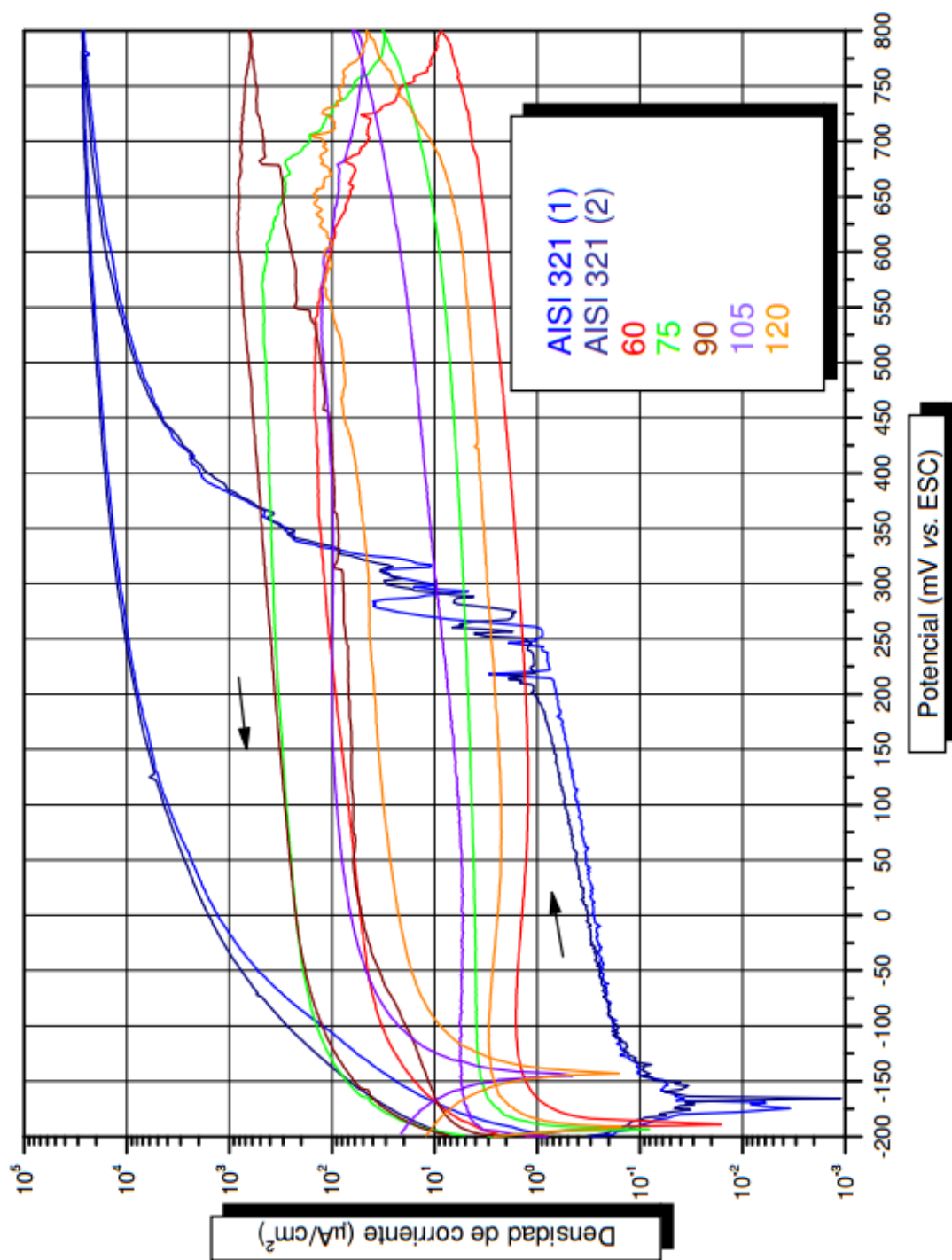


Figura 145. Curvas de polarización de las muestras ensayadas.

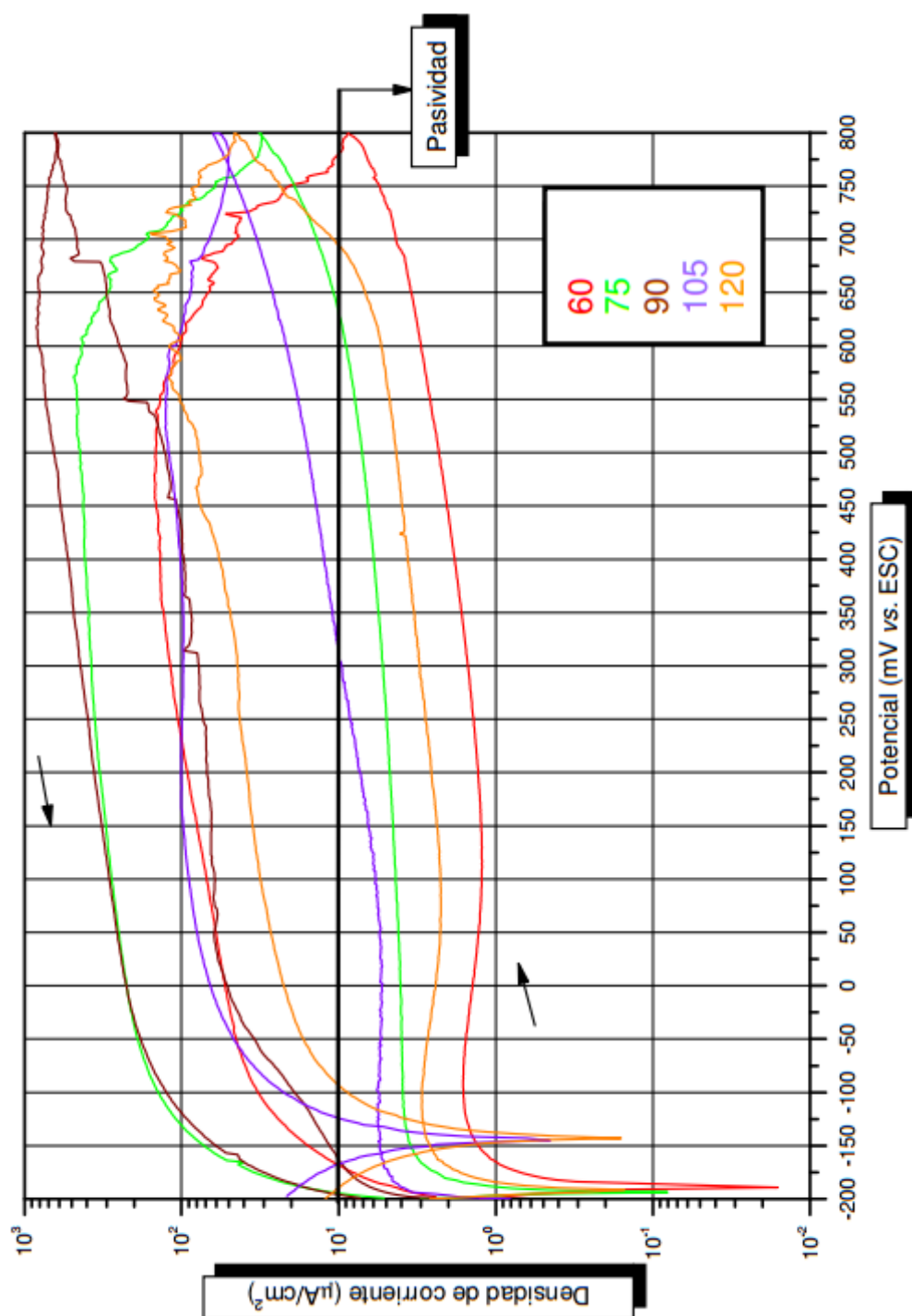


Figura 146. Detalle de la figura 88. Se indica mediante una línea el límite de densidad de corriente ($10\mu\text{A}/\text{cm}^2$) por debajo del cual se considera que el material está pasivado.

MUESTRA	ϵ_{corr} (mV vs ESC)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ϵ_{tp} (mV vs ESC)
Material base	-170,09	0,034	281
P321-60	-188,88	0,274	>800
P321-75	-193,57	1,042	631
P321-90	-200,78	3,068	-164
P321-105	-200,51	1,099	309
P321-120	-191,49	0,895	693

Tabla 43. Valores de potencial (ϵ_{corr}) y de la corriente de corrosión (i_{corr}), y del potencial al cual se supera la densidad de corriente de pasivación (ϵ_{tp})

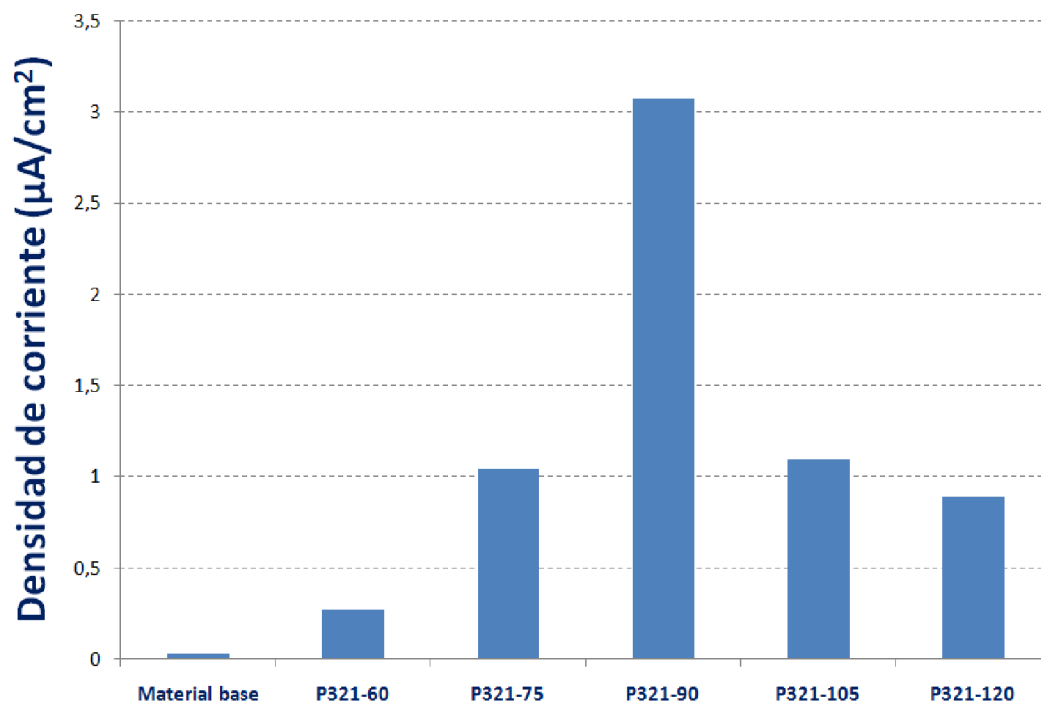


Figura 147. Valores de densidad corriente de corrosión (i_{corr}) para todas las probetas tratadas incluido el metal base.

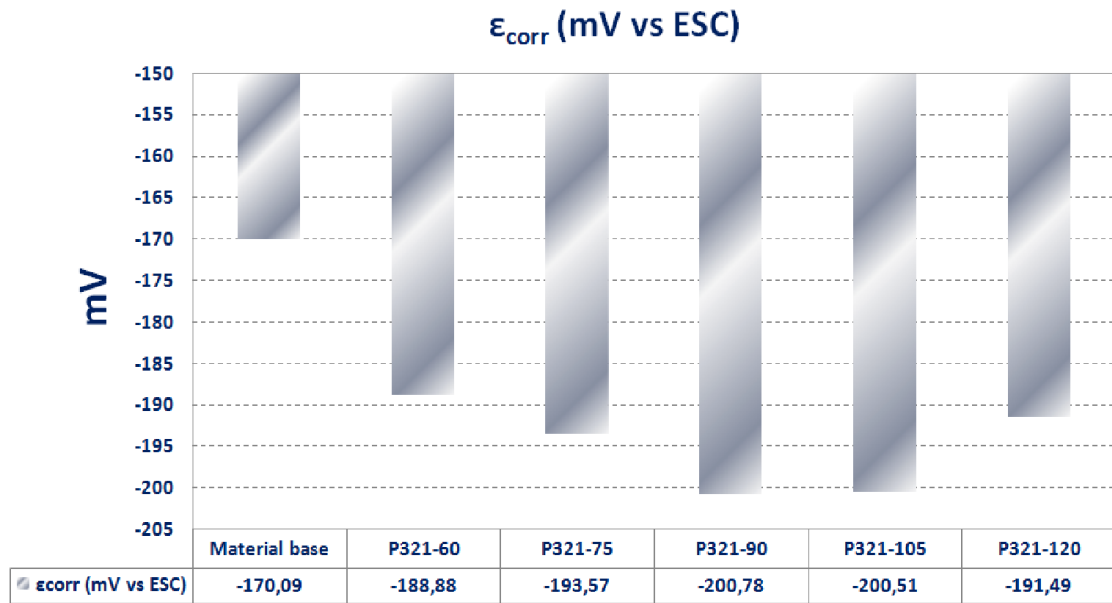


Figura 148. Valores de potencial de corrosión (ϵ_{corr}) para todas las probetas tratadas incluido el metal base.

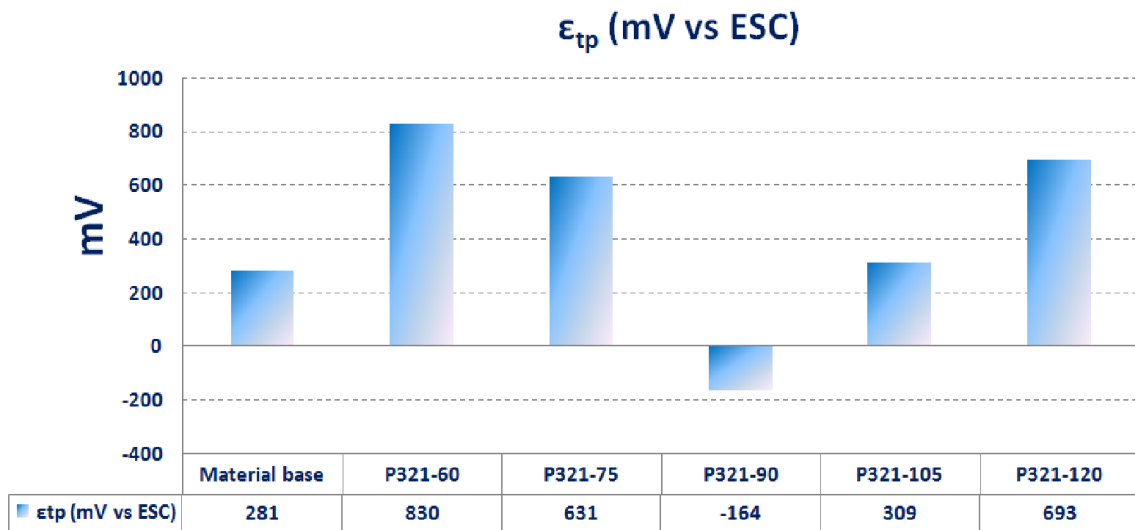


Figura 149. Valores del potencial al cual se supera la densidad de corriente de pasivación (ϵ_{tp}) para todas las probetas tratadas incluido el metal base.

5.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS NITROCARBURADAS Y OXIDADAS DEL AISI 347

5.3.1 RUGOSIDAD SUPERFICIAL

Para la determinación de la rugosidad se realizaron tres medidas en dirección normal a las líneas de acabado superficiales. En la Figura 150 se muestra la representación gráfica de los valores obtenidos. Puede apreciarse que el valor de la rugosidad media (R_a) de todas las probetas evaluadas está comprendido entre 0,48 y 0,62 μm .

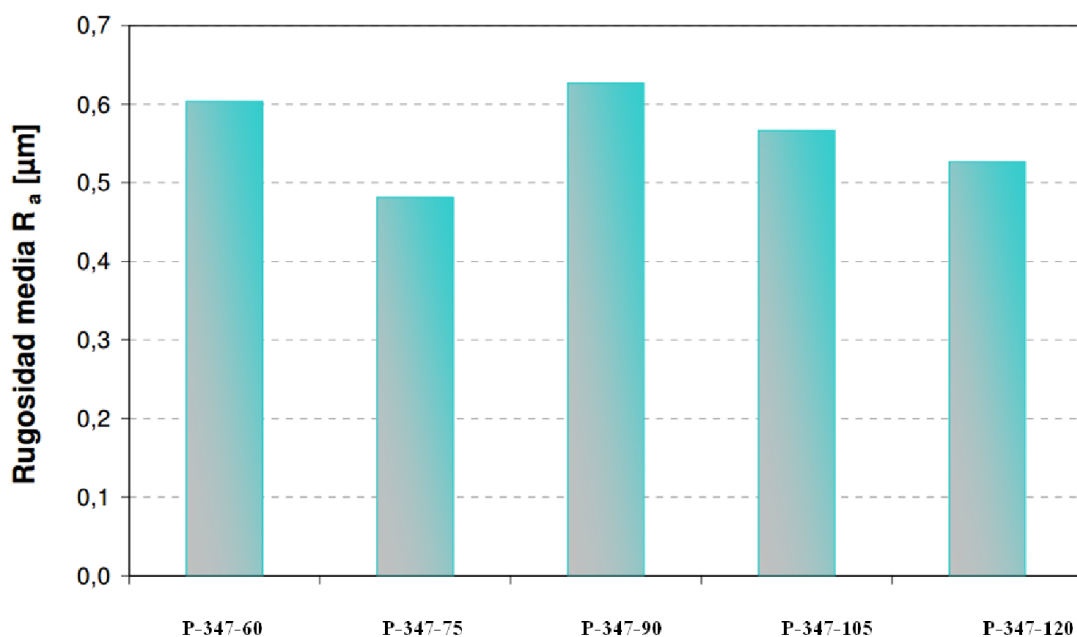


Figura 150. Parámetro R_a (Rugosidad media) para cada una de las probetas.

5.3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Mediante microscopía óptica se ha estudiado la microestructura de las distintas probetas. Para ello se hizo un ataque de las probetas con el reactivo Nital al 1%, dado que este reactivo es el más ampliamente empleado para el revelado de este tipo de capas. El resultado obtenido en las distintas probetas, es muy similar, de modo que se observa una capa superficial de reducido espesor que se corresponde con el óxido formado, y una zona inmediatamente inferior que se corresponde con la capa nitrurada. Al igual que en el caso del acero inoxidable AISI 321, *no se distingue la*

presencia de capa blanca, a diferencia de lo que ocurre en la nitrocarburation de aceros de baja aleación.

Para hacer un estudio más detallado de las capas formadas, también se llevó a cabo un análisis mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de cada una de las probetas evaluadas. De este modo, se analizó tanto el aspecto morfológico de los óxidos formados, como la composición química de las capas formadas. Esto último se realizó con la técnica de espectrometría de dispersión de energías (EDS), determinándose la variación en profundidad de la concentración de determinados elementos químicos tales como el nitrógeno, oxígeno, cromo y hierro. A partir de los resultados de estos análisis, se observa la presencia de dos zonas claramente diferenciadas:

- a) Por un lado, la existencia de una capa de espesor reducido (Figura 151), que se corresponde con la región de mayor concentración de oxígeno (Figura 152), denominada *capa de óxidos*.
- b) Por otro, se distingue una zona del orden de 30 – 50 μm de espesor denominada *capa nitrurada*. Dentro de ésta, se distingue una primera región de coloración clara con cierto parecido a la capa nitrurada formada en el acero inoxidable AISI 321. Bajo ésta, se encuentra una capa de coloración más oscura, y por tanto, menos resistente al ataque del ácido empleado al revelar ésta, que muestra cierto parecido con los nitruros encontrados en el AISI 321. Aparentemente el tiempo de tratamiento parece influir no sólo en el espesor total de la capa, sino también en una mayor presencia de la fase esta zona oscura.

Dadas las diferencias microestructurales en relación al acero inoxidable AISI 321, se realizó un análisis más detallado de la composición de dichas capas. En las Figuras 151 y 152 se incluye el estudio realizado sobre el corte transversal de la probeta P347-60. En él se aprecia que la región de coloración más oscura, es decir, los Espectros 3 y 2 de las Figuras 166 y 167 respectivamente, tienen un mayor contenido en cromo y nitrógeno que la región más clara.

En cuanto a la morfología de los óxidos formados (Figura 168) se observa que, en

este caso, la capa sigue un crecimiento prácticamente paralelo a la superficie, al igual que ocurría en el acero inoxidable AISI 321. Esto difiere de lo encontrado en el acero de baja aleación AISI 4340 +QT, en el que se apreciaban pequeños frentes de óxido perpendiculares a la superficie. Esto se debe a que el crecimiento del mismo, estaba condicionado por la capa blanca subyacente, caracterizada por su elevada porosidad. Esto podría repercutir, en cierta medida en la adhesión o anclaje de la capa de óxido a la capa nitrurada inferior.



Figura 151. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal probeta **P347-60**.

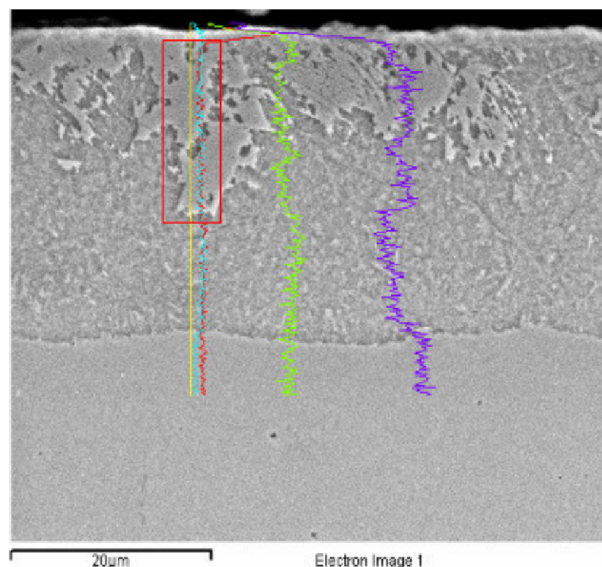


Figura 152. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal probeta **P347-60**. El recuadro señala la zona del barrido realizado correspondiente a la presencia de placas.

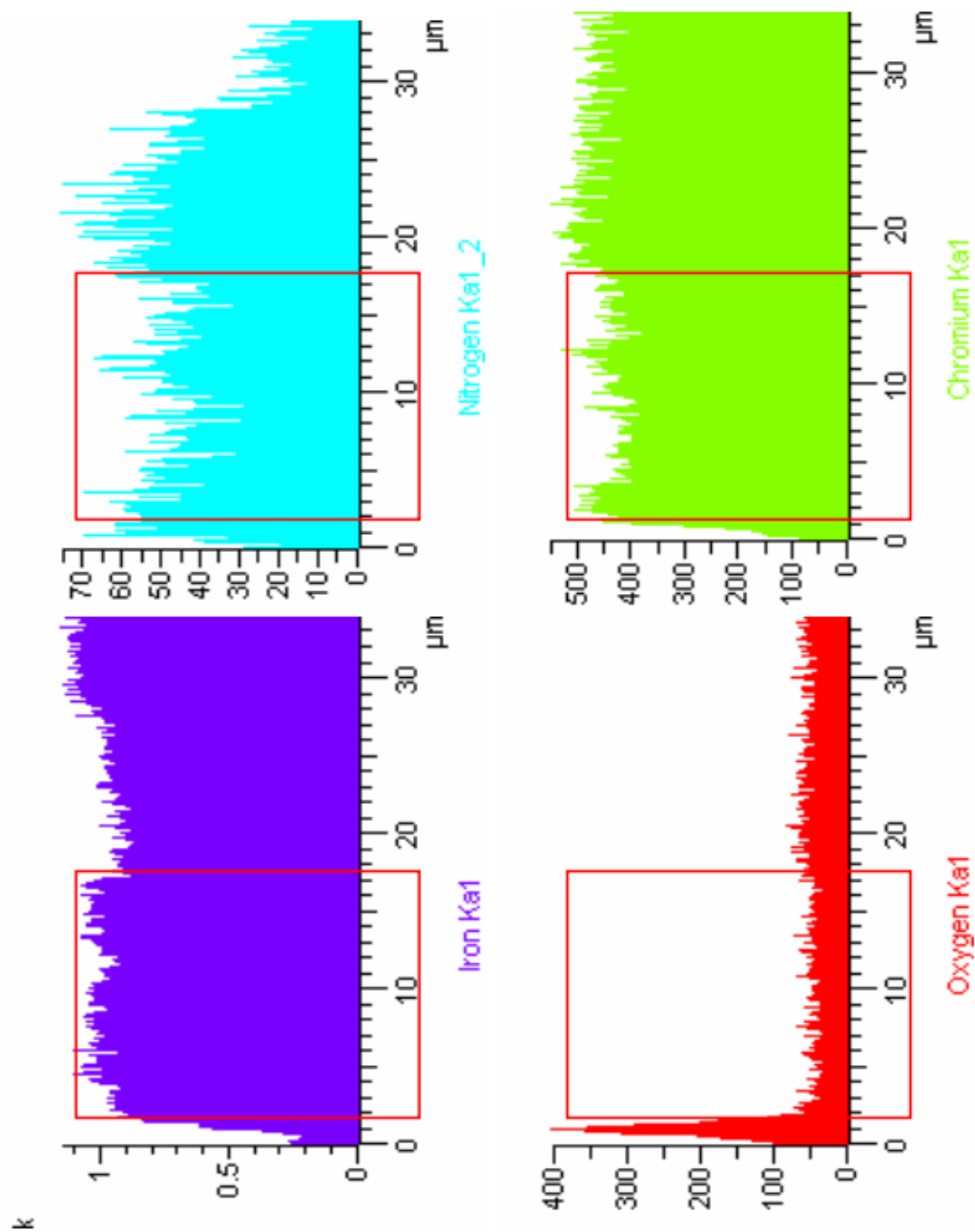


Figura 153. Variación de la concentración de Hierro, Nitrógeno, Oxígeno y Cromo con la profundidad en la probeta **P347-60**. El recuadro indica región menos rica en Nitrógeno y Cromo.

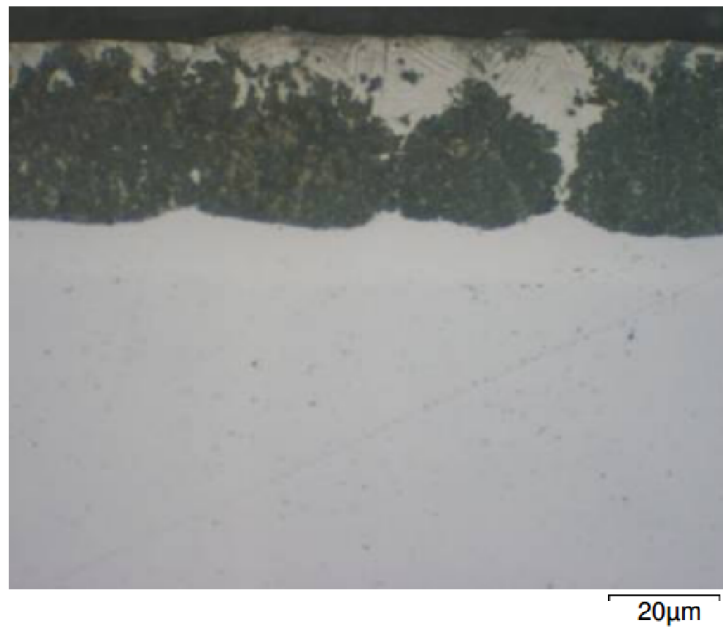


Figura 154. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal probeta **P347-75**.

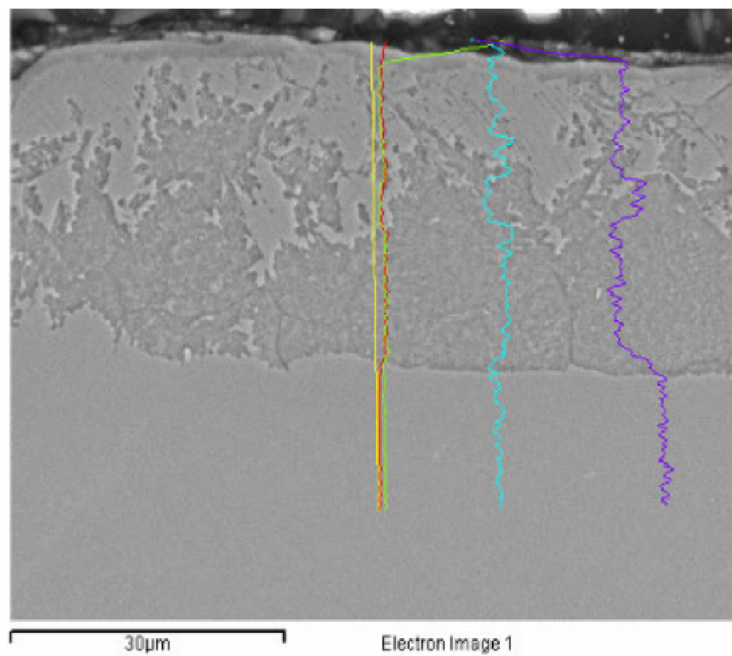


Figura 155. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal probeta **P347-75**.

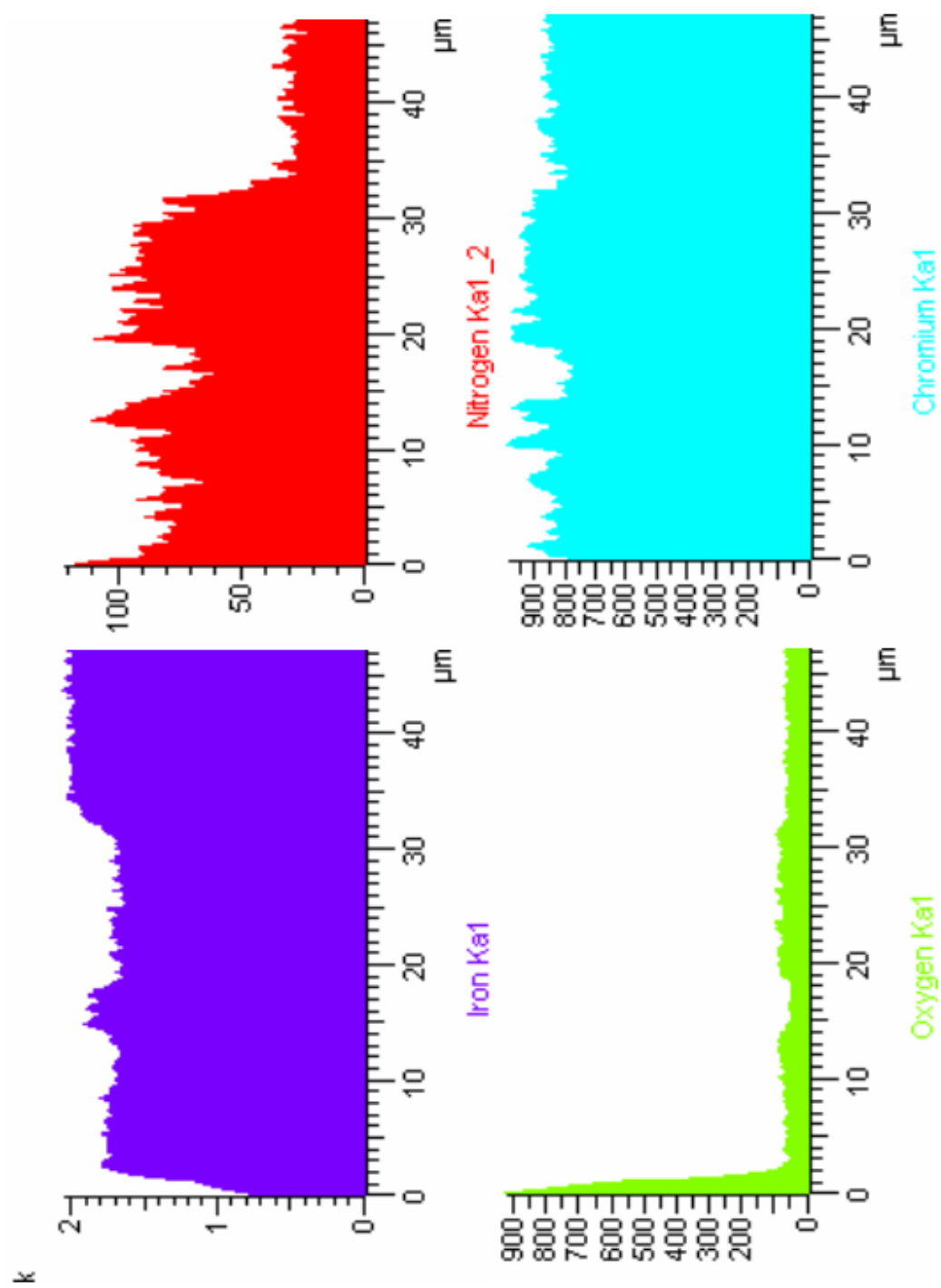


Figura 156. Variación de la concentración de Hierro, Nitrógeno, Oxígeno y Cromo con la profundidad en la probeta **P347-75**.

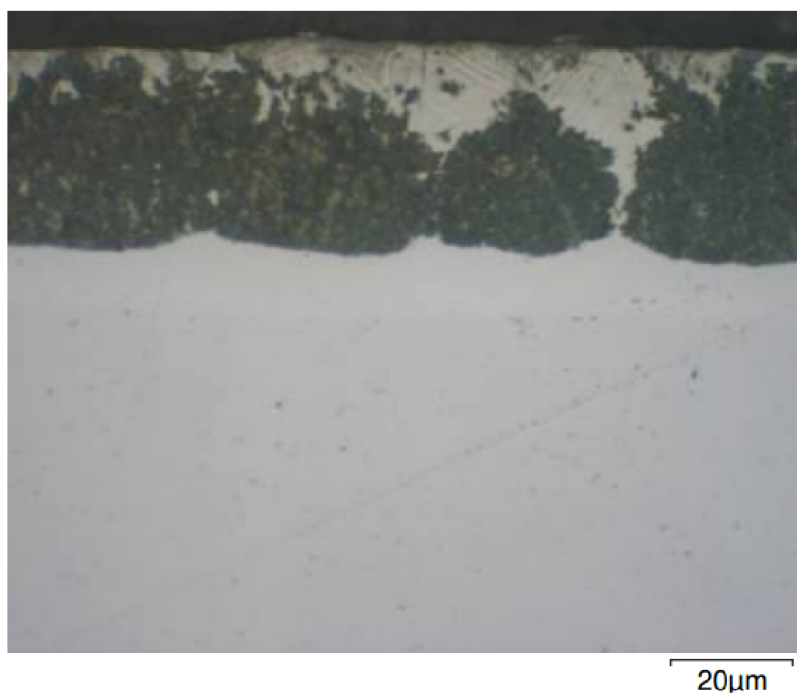


Figura 157. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal probeta **P347-90**.

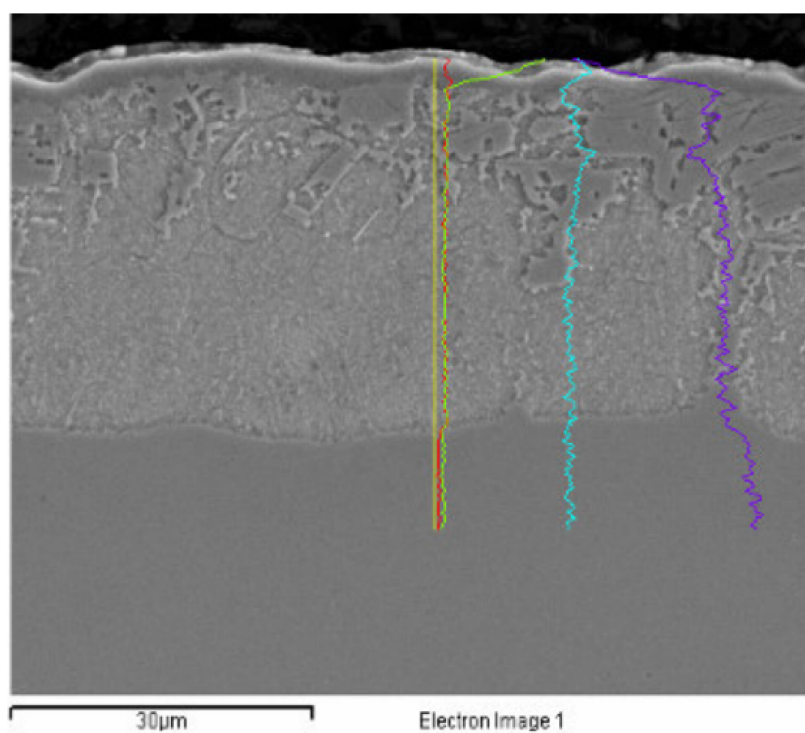


Figura 158. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal de la probeta **P347-90**.

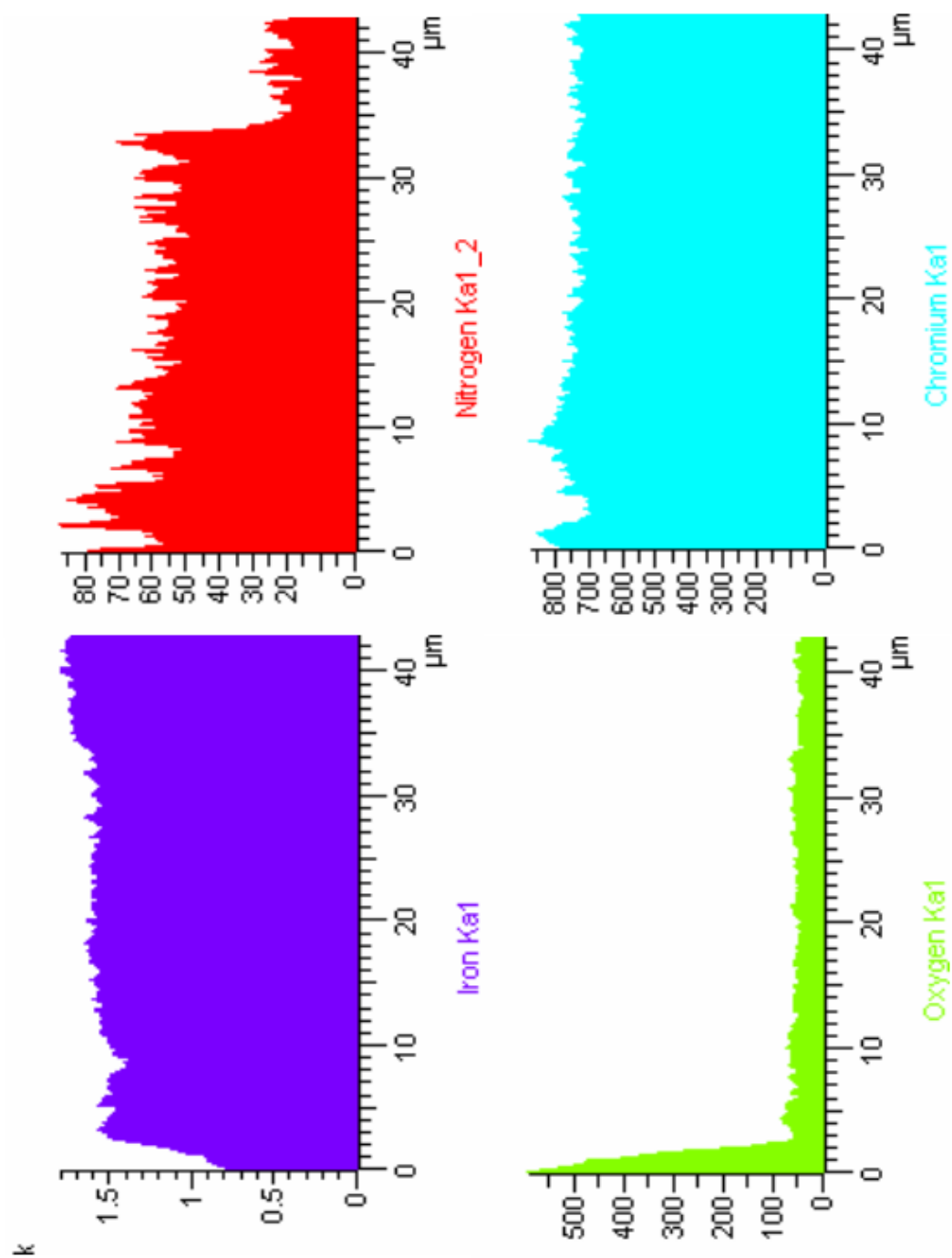


Figura 159. Variación de la concentración de hierro, nitrógeno, oxígeno y cromo con la profundidad en la probeta **P347-90**.

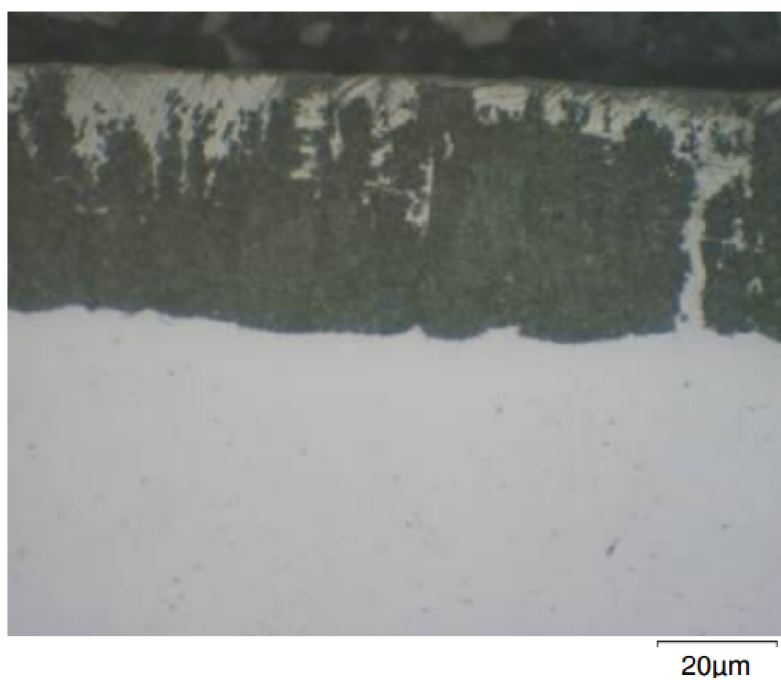


Figura 160. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal probeta **P347-105**.

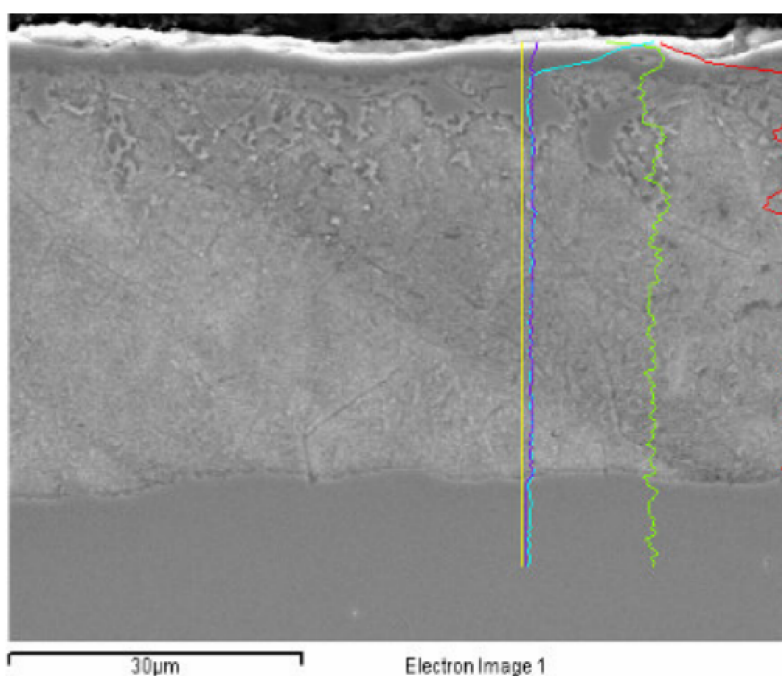


Figura 161. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal de la probeta **P347-105**.

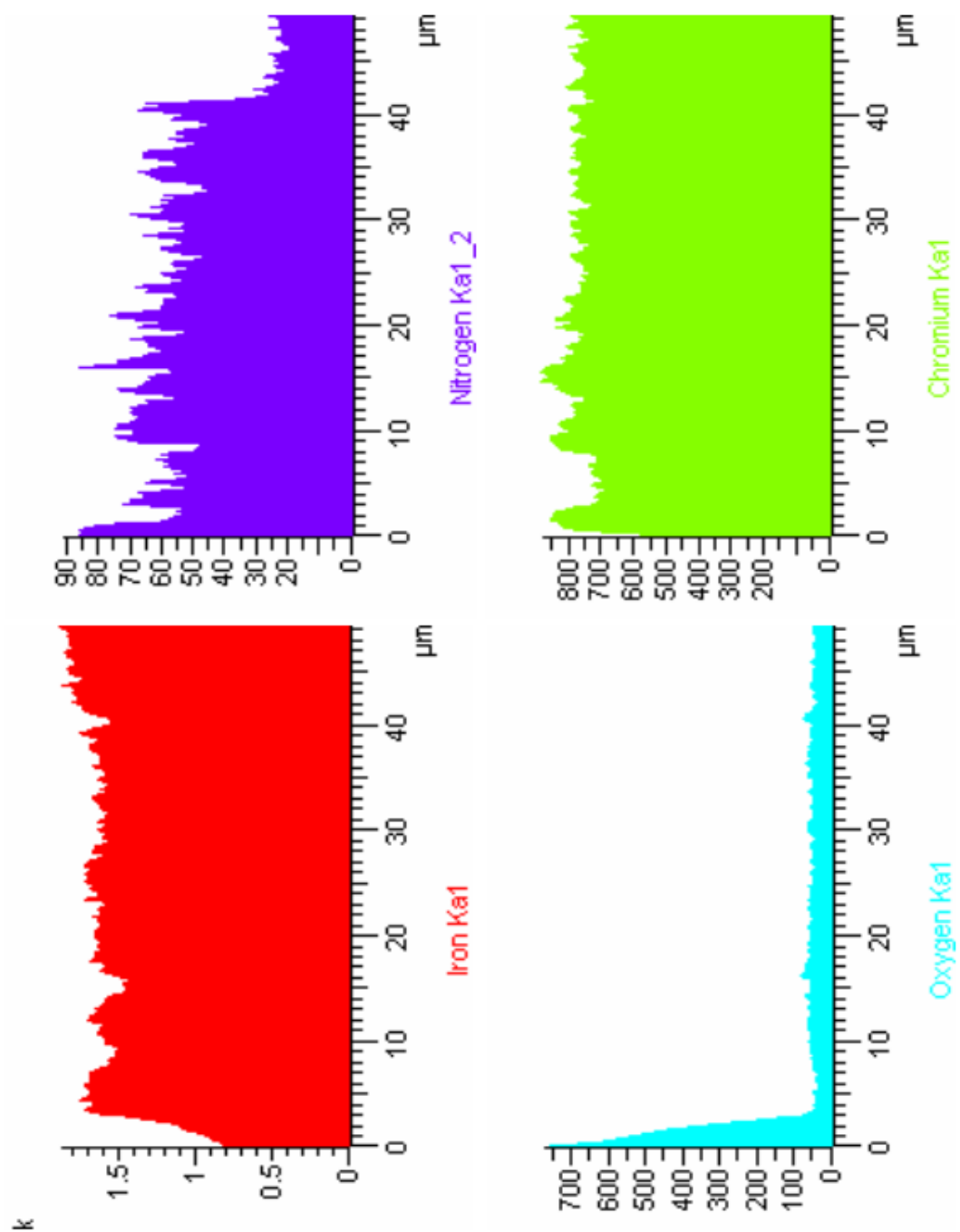


Figura 162. Variación de la concentración de hierro, nitrógeno, oxígeno y cromo con la profundidad en la probeta **P347-105**.



Figura 163. Micrografía tomada mediante microscopía óptica del corte transversal probeta **P347-120**.

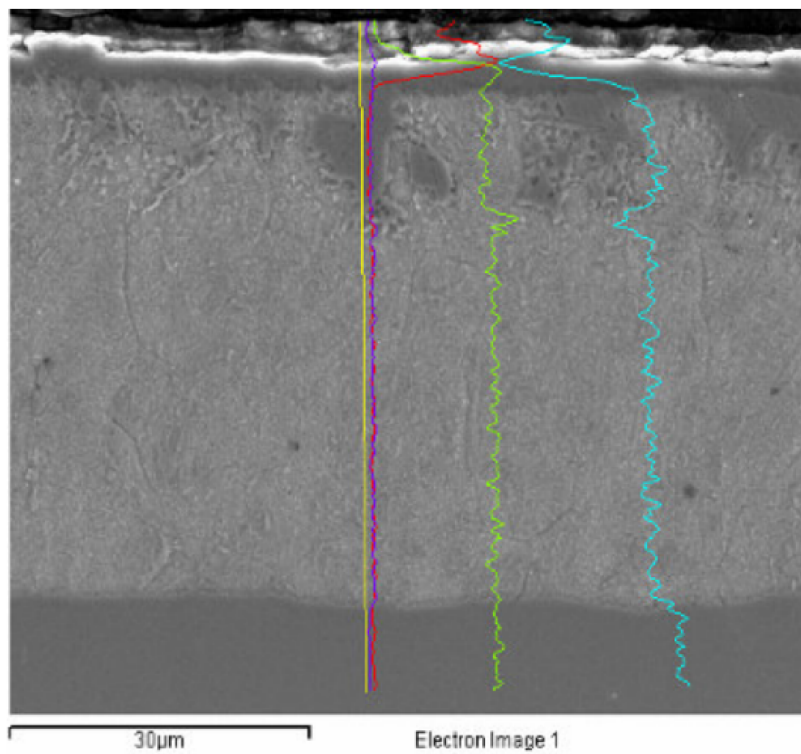


Figura 164. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) del corte transversal de la probeta **P347-120**.

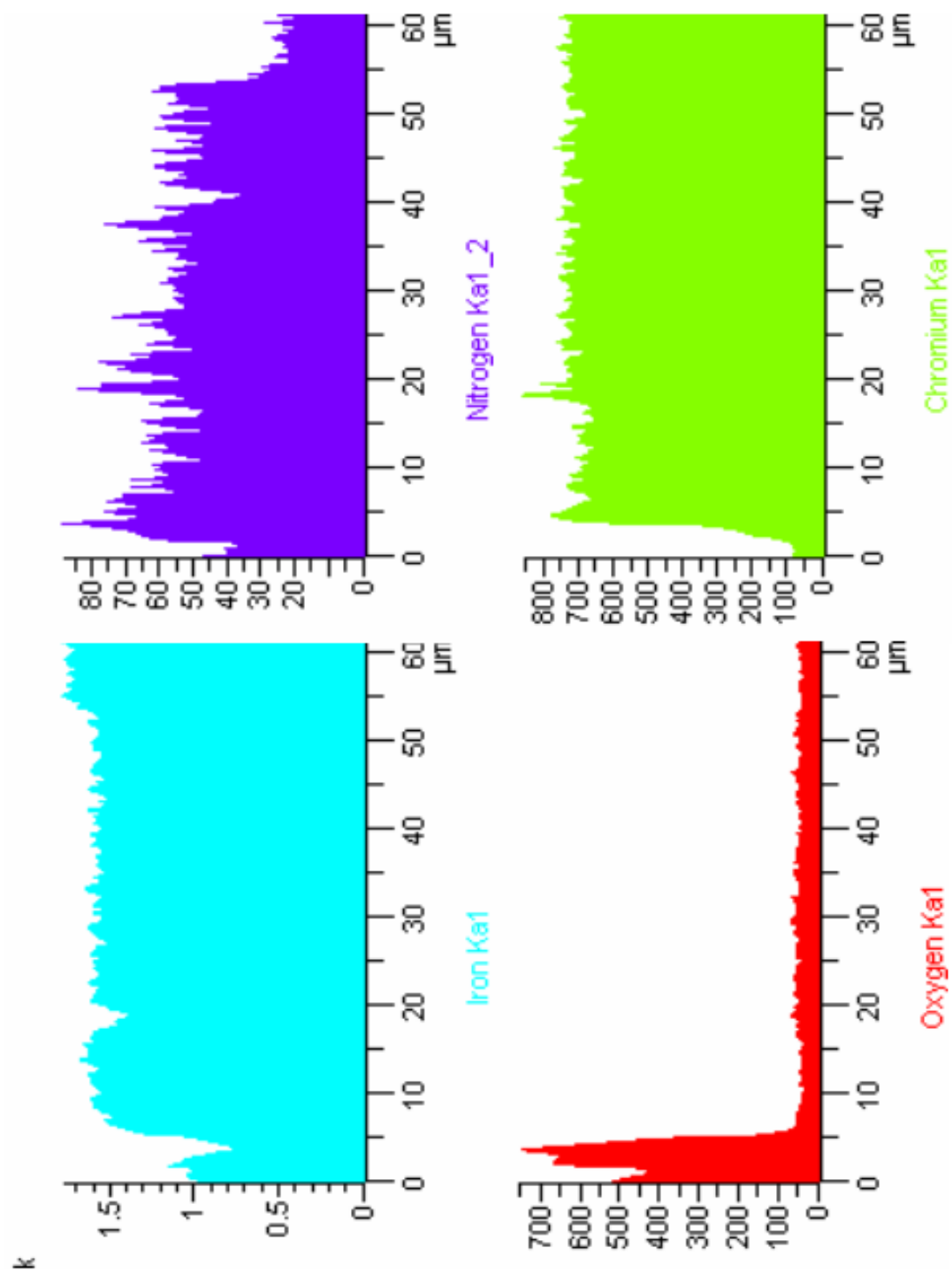


Figura 165. Variación de la concentración de hierro, nitrógeno, oxígeno y cromo con la profundidad en la probeta **P347-120**.

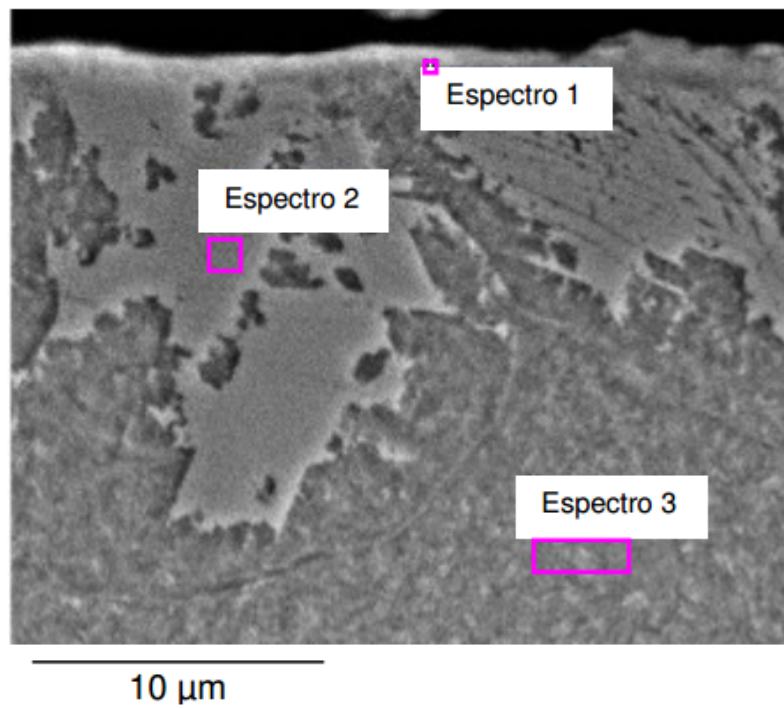


Figura 166. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido del corte transversal de la probeta **P347-60**.

Espectro	C	N	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
Espectro 1	16,41	0,78	28,06	0,70	13,64	1,09	32,17	6,98	0,10
Espectro 2	3,64	5,69	1,7	0,50	16,02	1,30	62,67	7,93	0,54
Espectro 3	6,91	8,60	3,8	0,51	18,84	1,65	53,06	6,18	0,46

Tabla 44. Análisis de la composición química de tres regiones identificadas como Espectro 1, 2 y 3 tomados en la probeta **P347-60**.

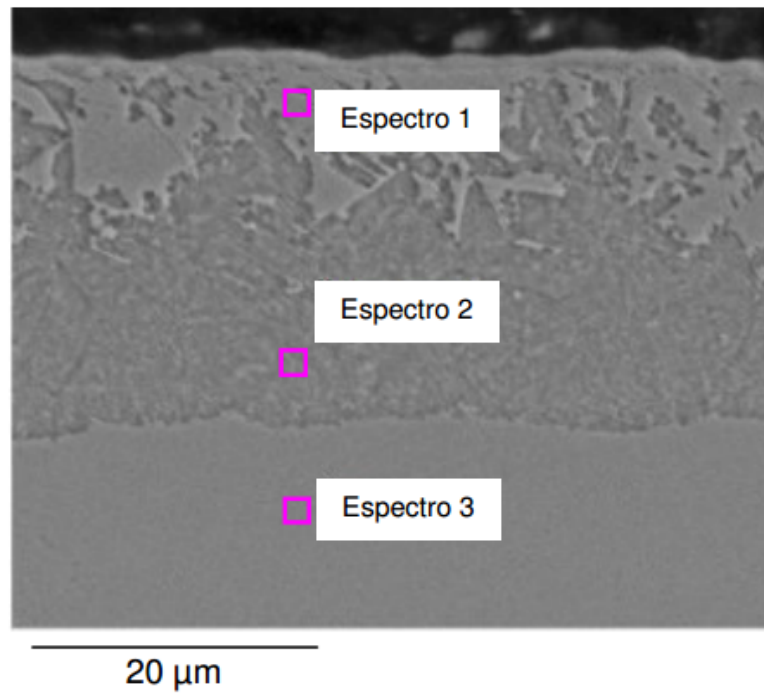
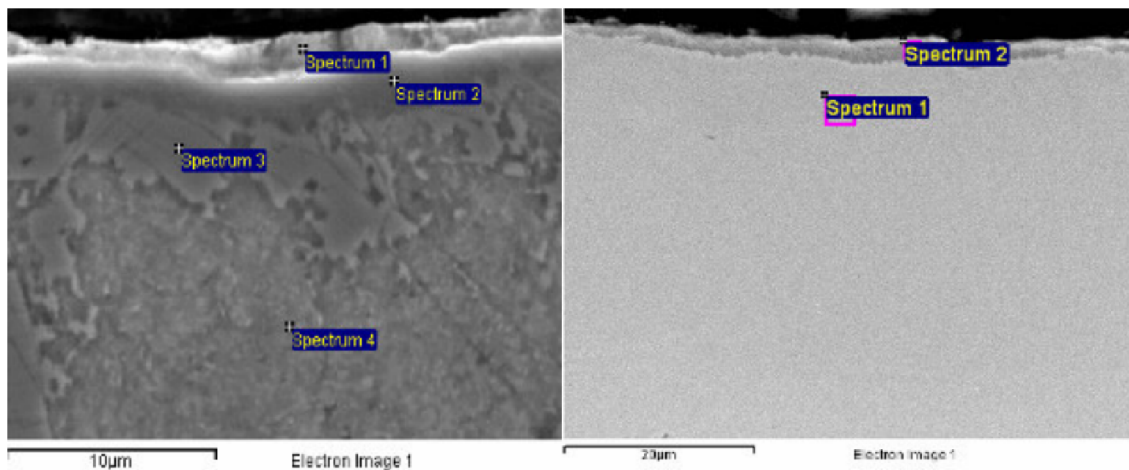


Figura 167. Micrografía tomada mediante microscopía electrónica de barrido del corte transversal de la probeta **P347-60**.

Espectro	C	N	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
Espectro 1	0,90	5,79	2,33	0,63	16,79	1,56	63,03	8,39	0,58
Espectro 2	-	6,97	3,96	0,50	20,36	1,88	58,70	7,34	0,29
Espectro 3	2,11	-	2,04	0,55	17,67	1,70	66,87	8,93	0,12

Tabla 45. Análisis de la composición química de tres regiones identificadas como Espectro 1, 2 y 3 tomados en la probeta **P347-60**.



*Figura 168. Aspecto morfológico de la capa de óxido en la probeta **P347-120**.*

Con motivo de la determinación del espesor de la capa de óxido, se realizaron medidas por medios ópticos sobre las probetas metalográficas sin ataque, por ser éstas en las que mejor se aprecian (Figuras 169 a 171). Para ello se realizaron medidas en distintas zonas dentro de la misma probeta. De este modo, puede observarse que los espesores de la capa de óxido aumentan, aparentemente, con el tiempo de permanencia en el baño de nitrocarburation. Así, en el caso de la probeta P347-60 el espesor medio estaría en valores del orden de 1 μm , alcanzando casi 3 μm en el caso de la probeta P347-120. Esto difiere de lo encontrado en el acero inoxidable AISI 321, cuyo espesor se mantenía prácticamente constante. En la Tabla 46 se recogen los valores obtenidos junto con su correspondiente desviación estándar.

Por otra parte, el espesor de la capa nitrurada se sitúa en torno a las 29-50 μm dependiendo del tiempo de permanencia en el baño de nitrocarburation. Estos espesores son mucho menores que los obtenidos en el caso del acero de baja aleación AISI 4340 +QT con tiempos semejantes. Esto se debe al contenido en cromo, cuya presencia inhibe la actividad del nitrógeno, incrementando la densidad de nitruros y disminuyendo el espesor de capa.

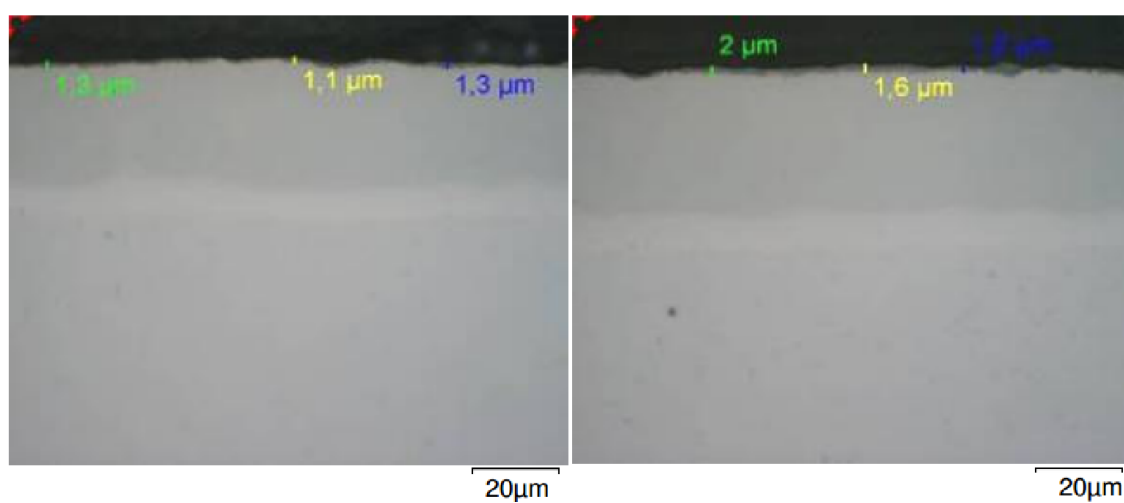


Figura 169. Determinación del espesor de la capa de óxido en las probetas **P347-60** (Izquierda) y **P347-75** (Derecha).

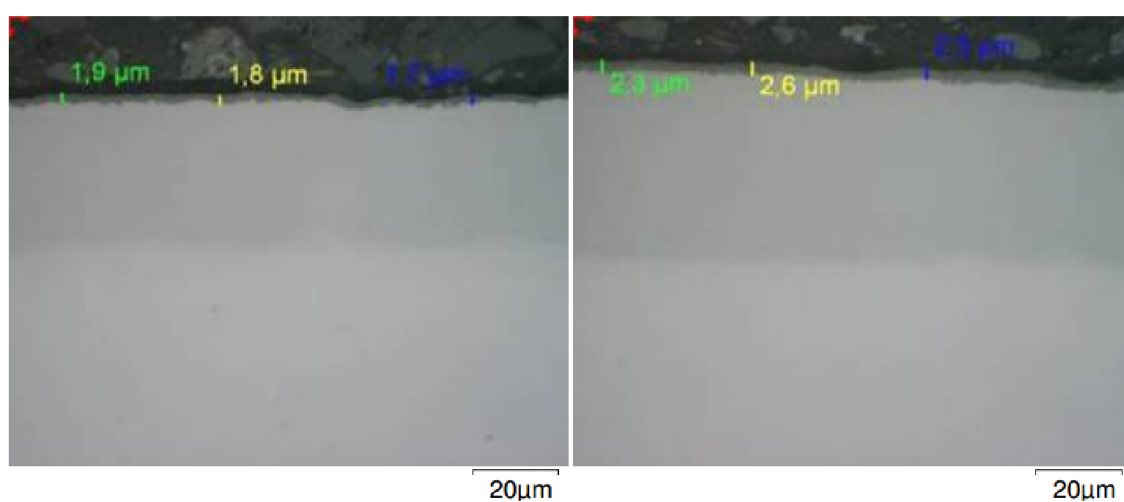


Figura 170. Determinación del espesor de la capa de óxido en las probetas **P347-90** (Izquierda) y **P347-105** (Derecha).

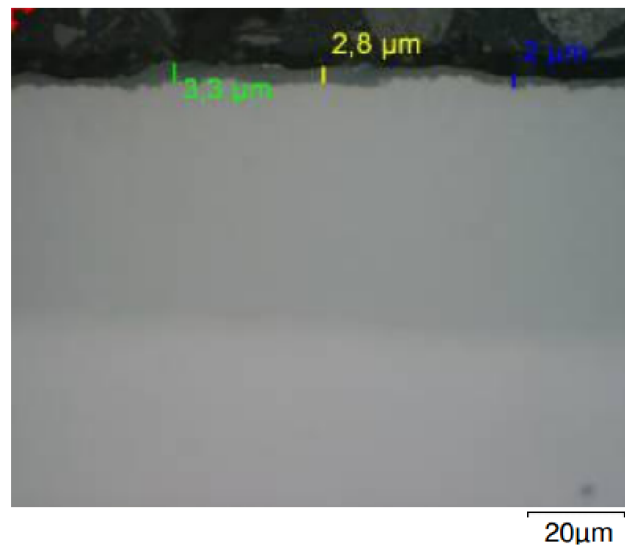


Figura 171. Determinación del espesor de la capa de óxido en las probetas **P347-120**.

PROBETA	Capa de óxidos (μm)		Capa nitrocarburada (μm)	
	Espesor	σ	Espesor	σ
P347-60	1,23	0,12	29,47	1,04
P347-75	1,60	0,40	31,58	0,30
P347-90	1,80	0,10	33,68	1,19
P347-105	2,47	0,15	42,11	1,49
P347-120	2,70	0,66	50,53	0,37

Tabla 46. Resumen de los espesores de la capa de óxidos y capa nitrocarburada.

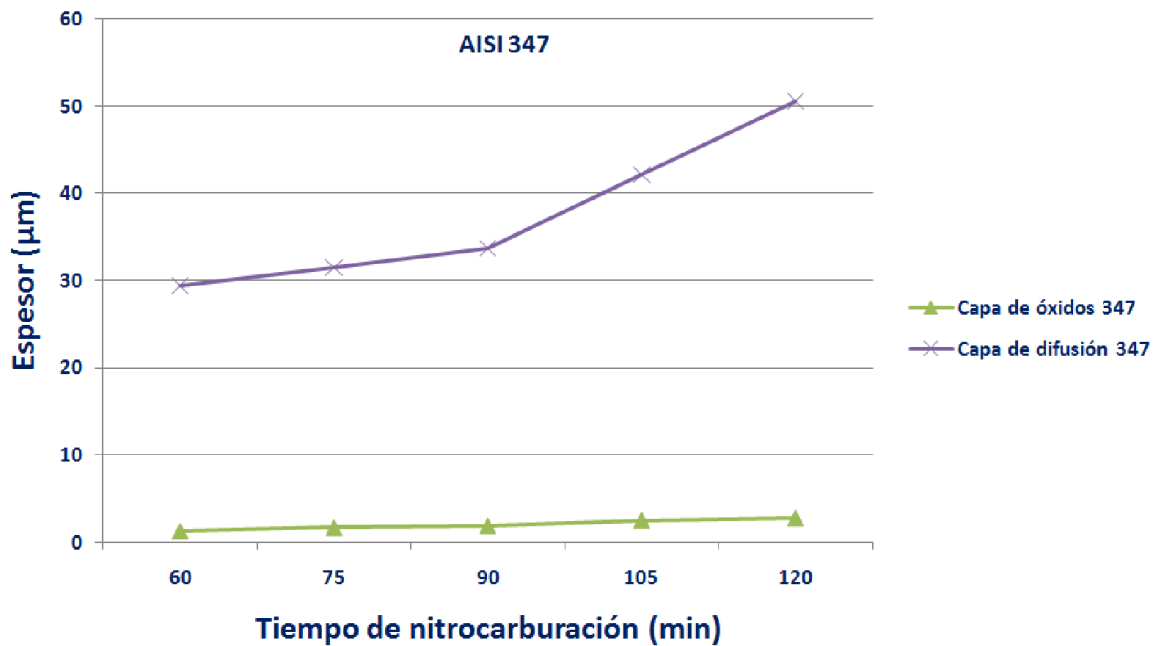


Figura 172. Evolución de los espesores de la capa de óxidos y zona de difusión en el acero AISI 347 en función del tiempo de nitrocarburoción.

5.3.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En las Figuras 173 a 177, se incluyen los espectros obtenidos para todas las muestras de AISI 347 tratadas, incluyendo el material base. En este caso se observa, la presencia de:

- Magnetita (Fe_3O_4).
- Nitruros de hierro ($\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$).
- Nitruro de cromo (Cr_2N).
- Carburo de cromo (Cr_{23}C_6).

Los resultados obtenidos, muestran la presencia del mismo tipo de compuestos en todas las probetas estudiadas. La intensidad de los picos de magnetita (Fe_3O_4) es algo menor que en el caso del acero AISI 321, sobre todo en la probeta tratada durante 60 minutos (P347-60). Al igual que en el acero AISI 321 no se encuentra la presencia de hematites (Fe_2O_3) de propiedades perjudiciales para la resistencia a la corrosión. Se distingue también la presencia de nitruros de hierro, en especial el ϵ - $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$. El nitruro de hierro γ' - Fe_4N se hace más intenso en el tratamiento a 120 minutos (P347-120). En este acero, además, se ha detectado la presencia del carburo de cromo Cr_{23}C_6 , lo que indicaría un mayor avance en el fenómeno de sensibilización de este acero respecto al AISI 321.

Tal y como se comentaba con anterioridad, el resolver la presencia de algunos de ellos se hace complicado dado su solapamiento en la región comprendida entre 35° y 50° (2θ), y especialmente debido a la presencia de magnetita.

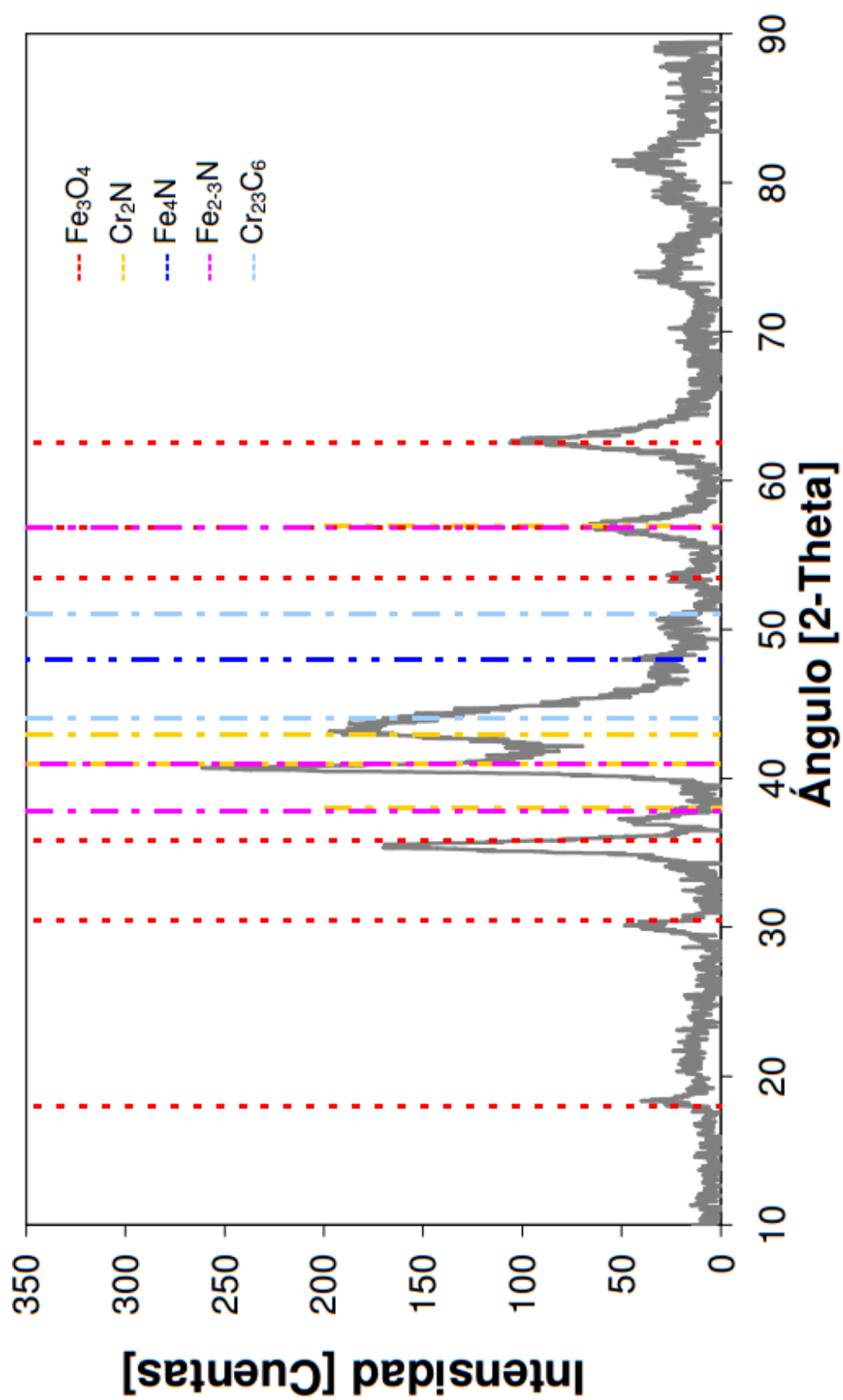


Figura 173. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la muestra P347-60.

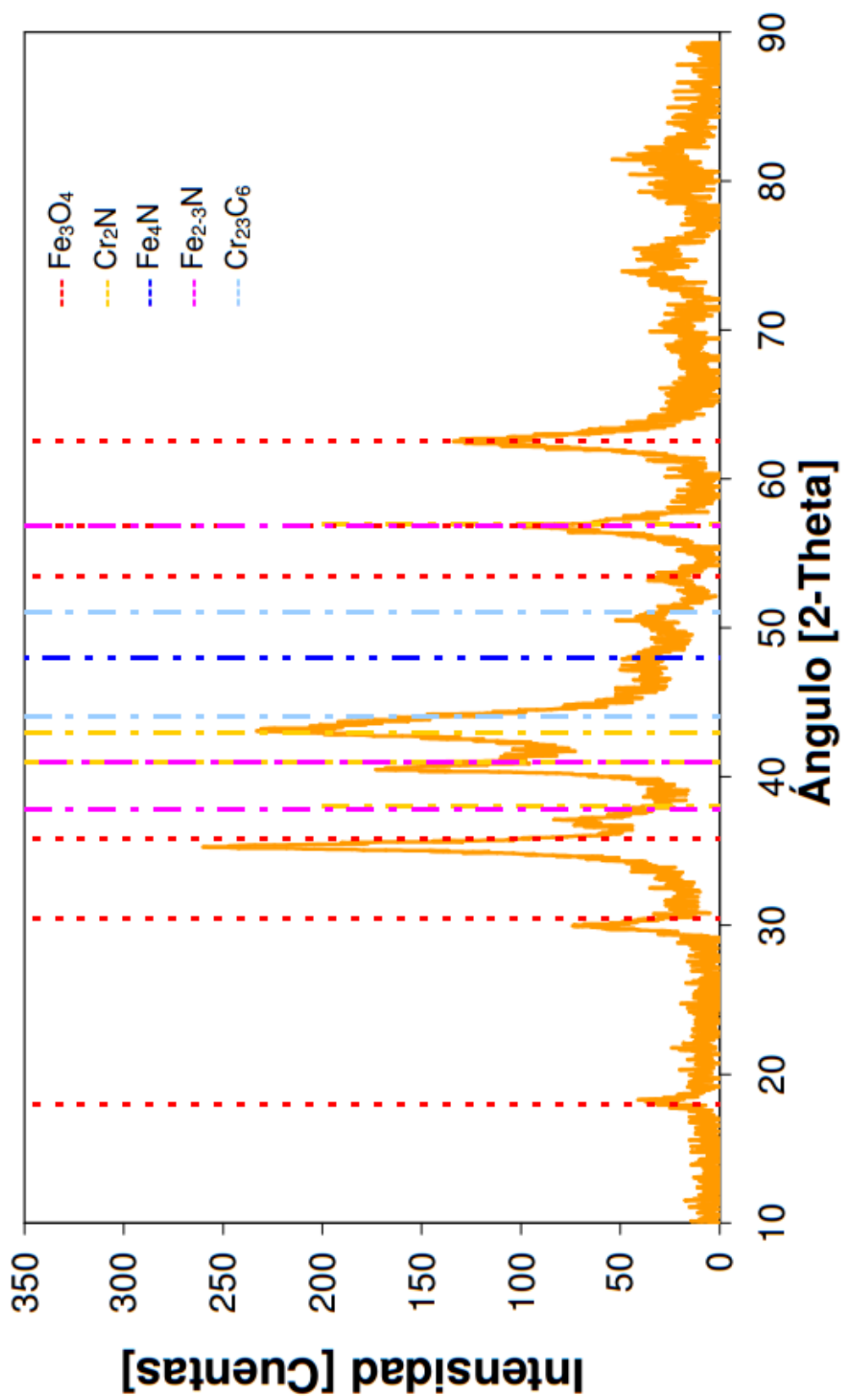


Figura 174. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la muestra **P347-75**.

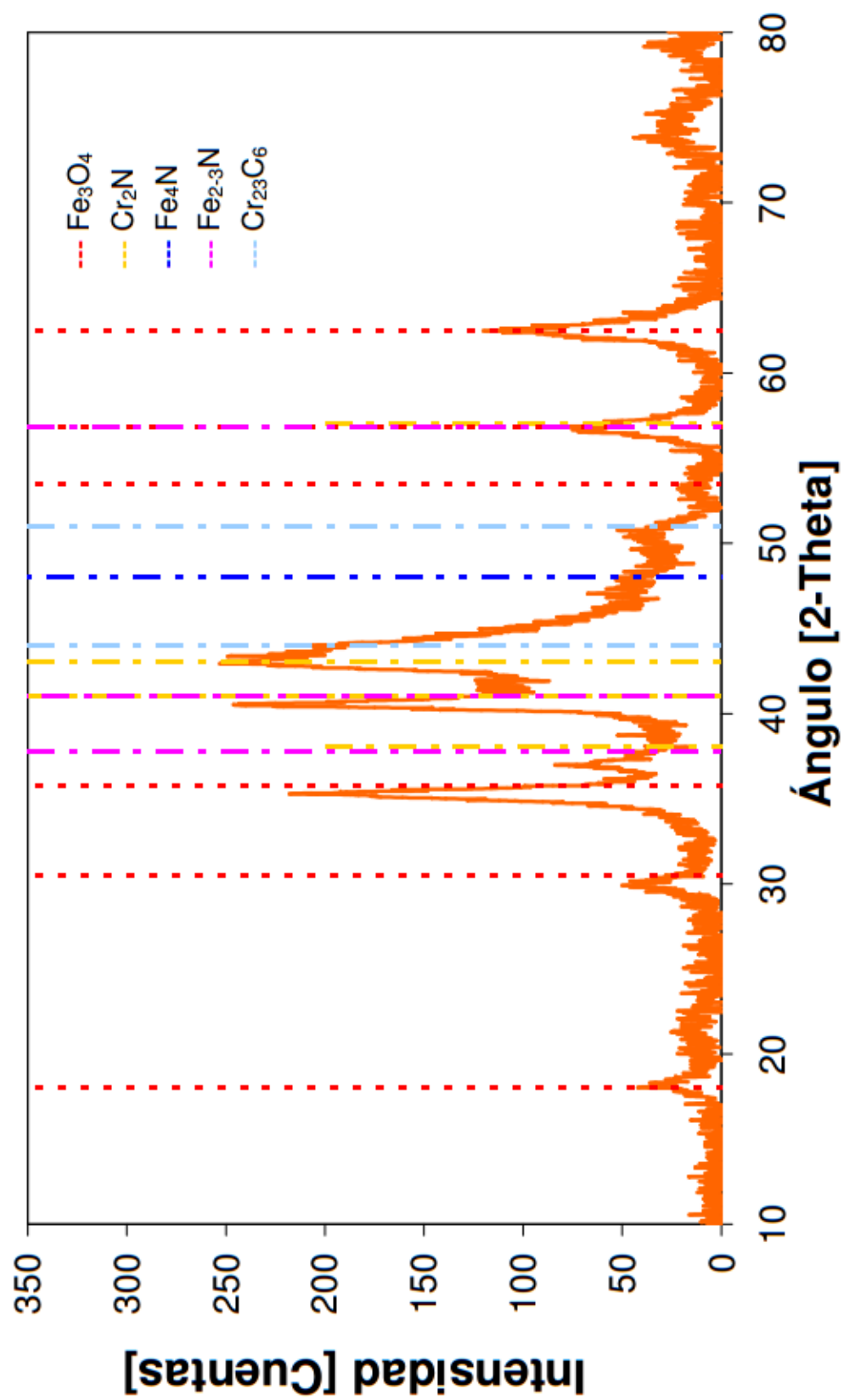


Figura 175. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la muestra **P347-90**.

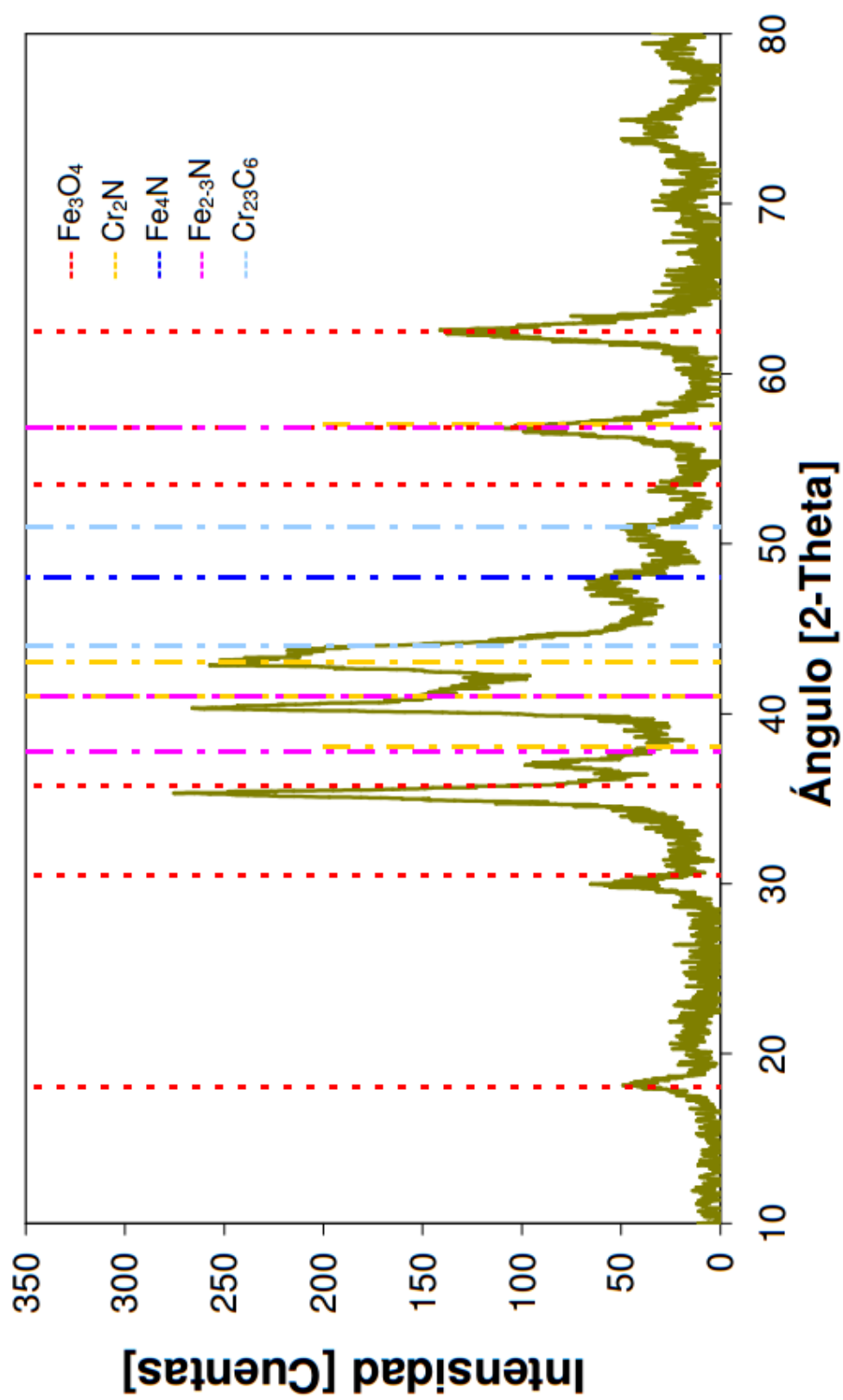


Figura 176. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la muestra **P347-105**.

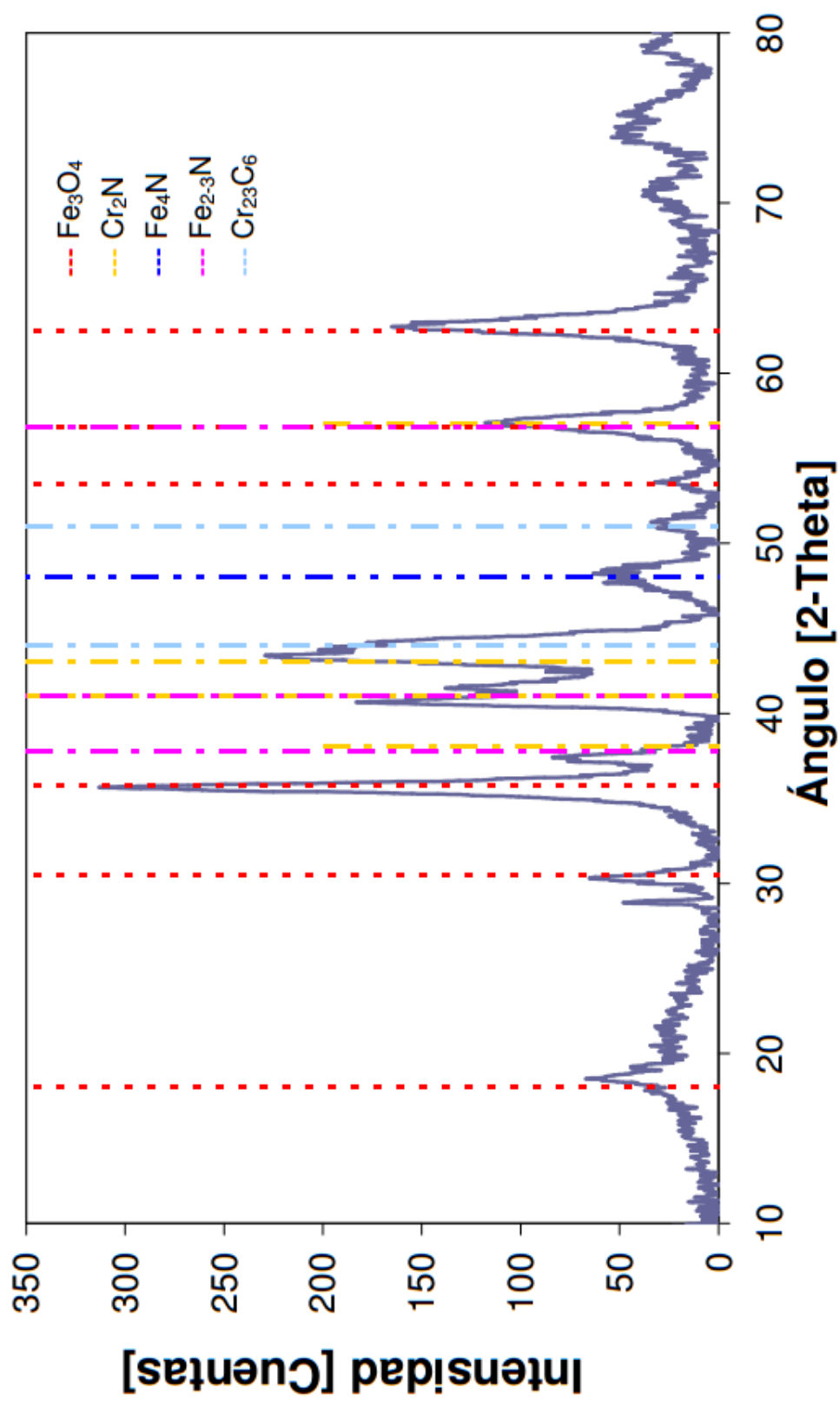


Figura 177. Análisis de difracción de rayos X realizado sobre la muestra **P347-120**.

5.3.4 DUREZA

Dado el espesor de la capa nitrurada obtenido, especialmente para un tiempo de permanencia en el baño de 60 minutos, se han realizado medidas de dureza mediante nanoindentación, por ser ésta una técnica que permite hacer huellas de pequeño tamaño sin necesidad de realizar una inspección visual de las mismas. Sin embargo, cabe señalar que dadas las bajas cargas aplicadas en esta técnica, existe una mayor dispersión de valores, siendo más sensibles a la presencia de heterogeneidades de la muestra. En este caso, la presencia de nitruros conduce a valores puntuales muy elevados, o muy bajos, dependiendo de cada caso.

El diseño experimental implica la aplicación de carga de 30 mN (3 g). En general, se han realizado un promedio de 6 – 12 huellas en la capa nitrocarburada y 5 en el material base. En la Tabla 47 se muestran los valores de los barridos de microdurezas realizados en las posiciones que se indican en las micrografías de las Figuras 178 a 182.

En la Figura 183, se muestra gráficamente la variación de la dureza desde la superficie exterior, atravesando la capa nitrocarburada, hasta llegar al material base.

A diferencia de lo que sucedía en el acero inoxidable AISI 321, se encuentra una dispersión de valores considerable. Esto nos sugiere que la zona de color oscuro no es demasiado homogénea. En cualquier caso se observa un comportamiento análogo para las piezas evaluadas. Así, la dureza varía de forma progresiva desde valores relativamente elevados situados en torno a unos 700 - 1500 HV en la zona más externa hasta valores del orden de 250 - 300 HV en el material base. Por lo tanto, en este caso se alcanzan valores de dureza más bajos que en el acero inoxidable AISI 321, tanto para el material base como para la capa nitrocarburada.

Al igual que en el AISI 321, se distingue una zona desde la superficie hasta una profundidad de 20 – 45 μm donde la dureza se mantiene en valores muy elevados. Dicha zona meseta o plateau es típica de aceros de aleación relativamente alta.

	DUREZA (HV)				
HUELLA	P347-60	P347-75	P347-90	P347-105	P347-120
1	942	1003	911	1110	882
2	847	1061	669	947	1077
3	994	1337	1005	1183	773
4	919	1059	654	1026	879
5	998	1509	1108	939	714
6	740	1035	1360	883	1316
7	427	470	533	950	1158
8	313	317	340	959	982
9	258	239	261	561	1030
10	301	232	269	335	1067
11	283	267	312	296	834
12	275	257	261	258	791
13	-	-	272	274	338
14	-	-	-	307	254
15	-	-	-	290	233
16	-	-	-	-	235
17	-	-	-	-	205
18	-	-	-	-	262

Tabla 47. Valores de dureza obtenidos mediante nanoindentación en la sección transversal de las probetas.

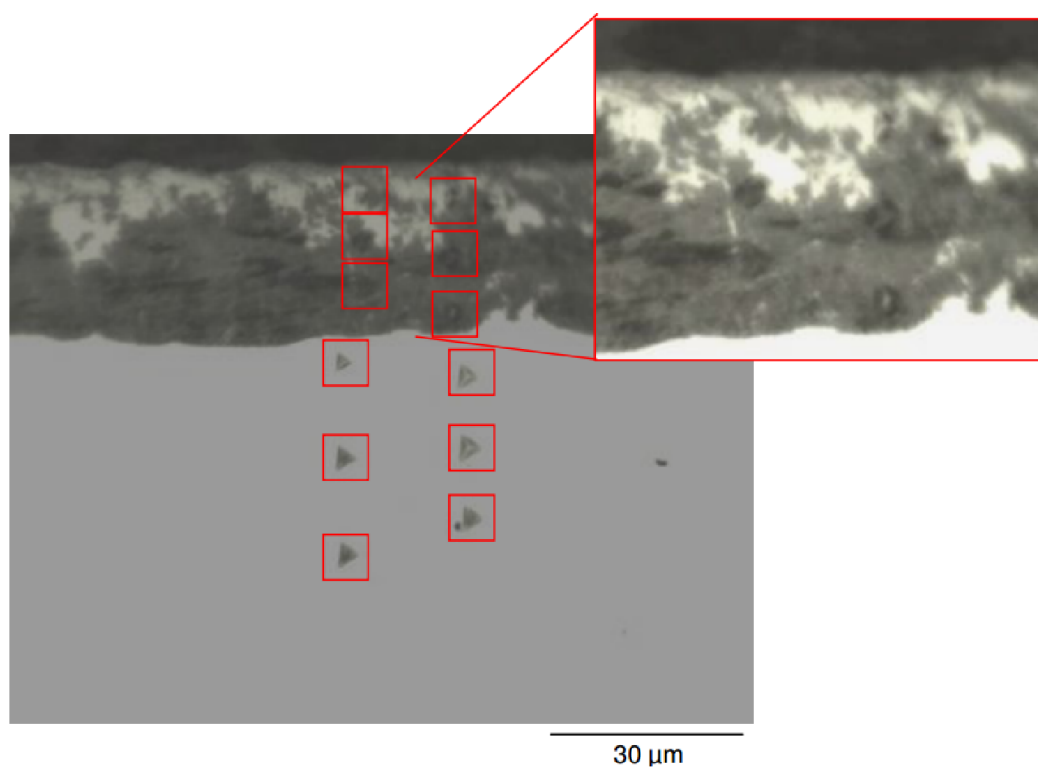


Figura 178. Huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P347-60**.

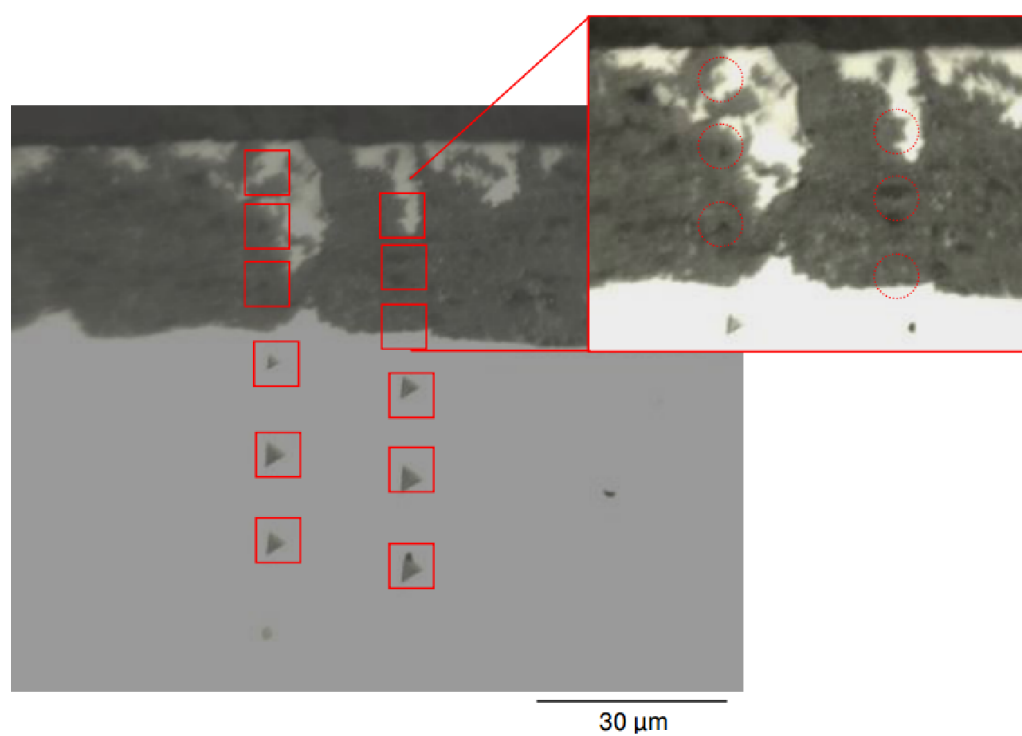


Figura 179. Huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P347-75**.

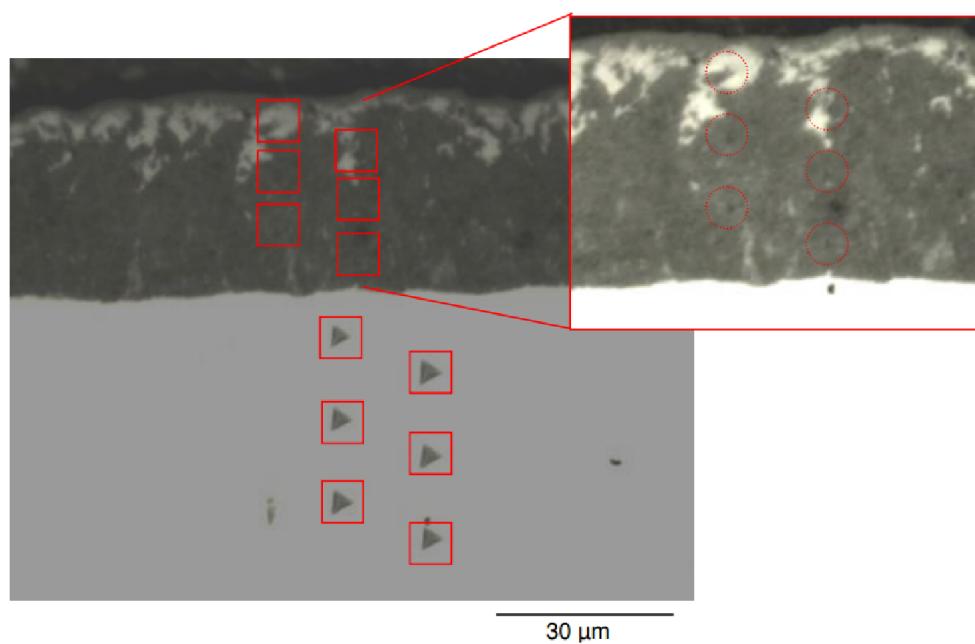


Figura 180. Huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P347-90**.

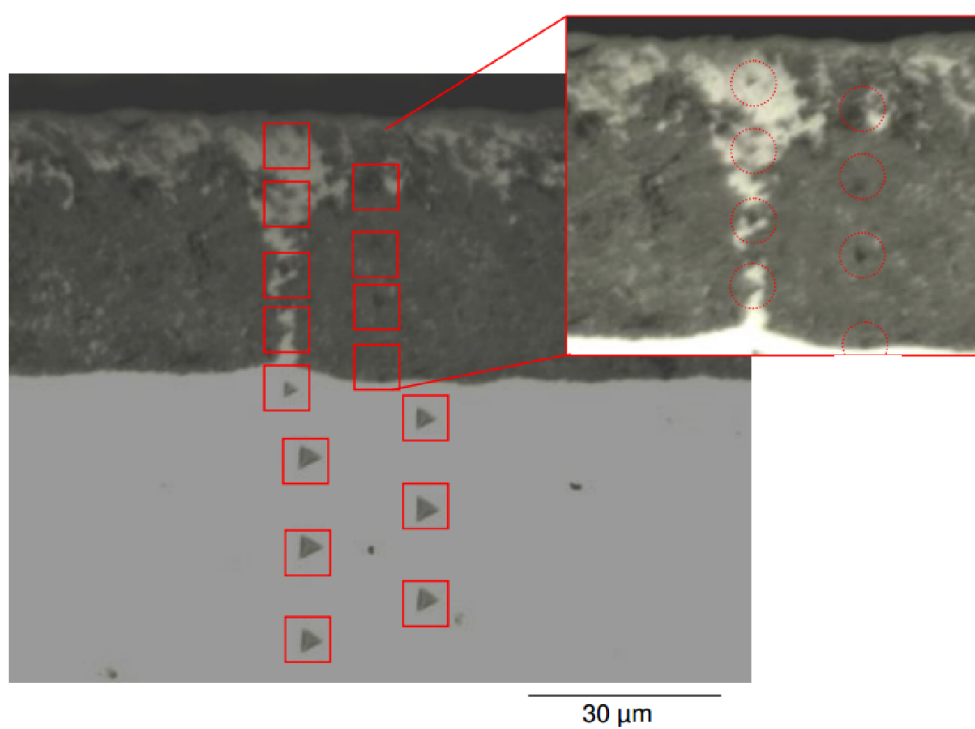


Figura 181. Huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P347-105**.

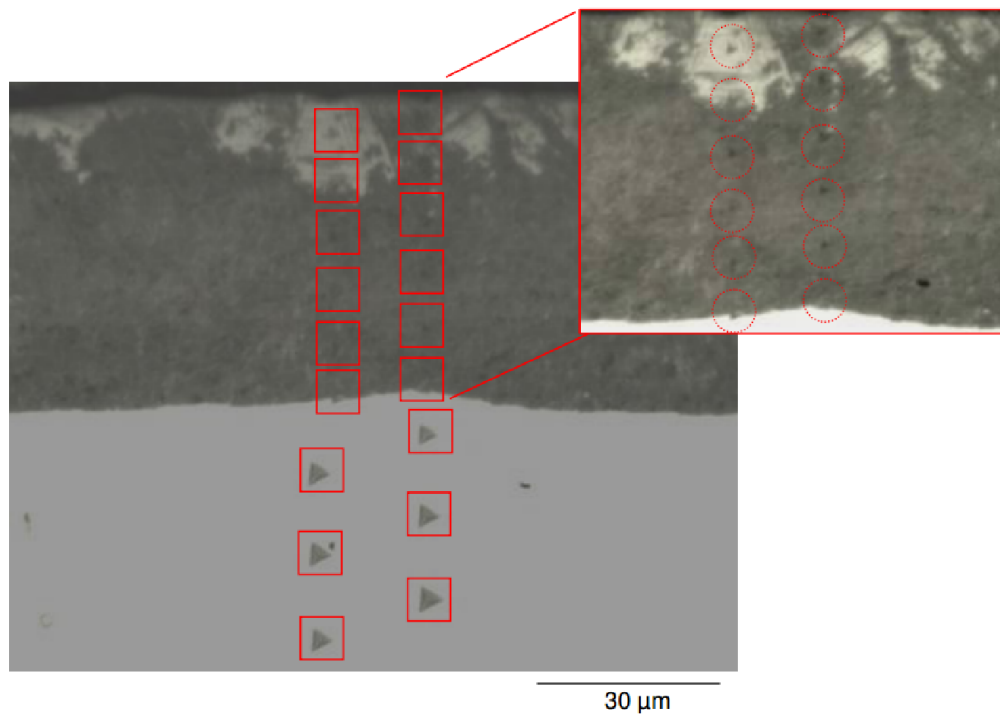


Figura 182. Huellas residuales obtenidas en la determinación de la dureza de la probeta **P347-120**.

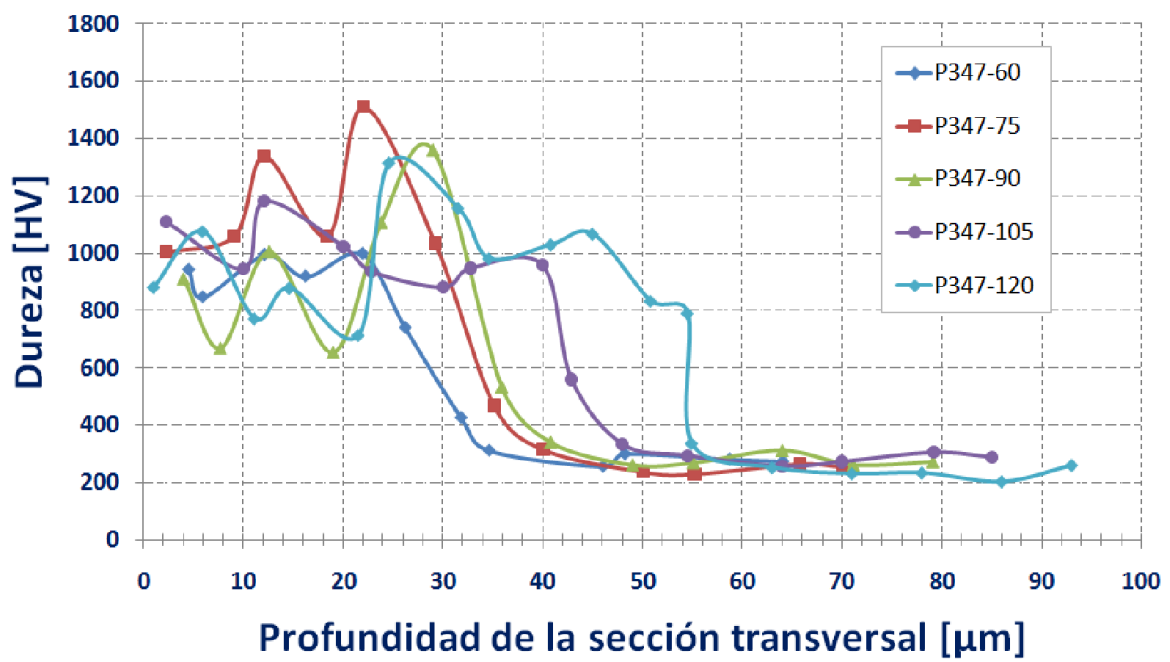


Figura 183. Variación de la dureza en la sección transversal de las diferentes probetas de AISI 347 ensayadas.

5.3.5 ADHESIÓN

Para determinar si el tipo de crecimiento de la capa de óxido observado en el apartado 5.3.2 Caracterización microestructural influye en la adhesión de éste al sustrato, se realizaron ensayos de rayado sobre las distintas probetas. Para llevar a cabo este ensayo, se emplearon los mismos parámetros que para el AISI 321 (Tabla 48).

Condiciones de ensayo	
Radio del indentador Rockwell	50 μm
Carga aplicada	20 N
Velocidad de carga	5 N/s
Longitud total	1,9 mm

Tabla 48. Condiciones de ensayo empleadas en el ensayo de rayado.

Según lo expuesto anteriormente, en el acero AISI 321, el fallo podía detectarse atendiendo a diversos criterios:

- Un cambio brusco en el desplazamiento del indentador.
- Un cambio brusco en la fuerza de fricción entre el diamante y la superficie.
- La observación óptica del trazado de la huella.
- Liberación repentina de energía acústica.

Siendo el criterio óptico el que prima normalmente. En la Figura 184 se incluye la evolución de los parámetros en el transcurso del ensayo de rayado.

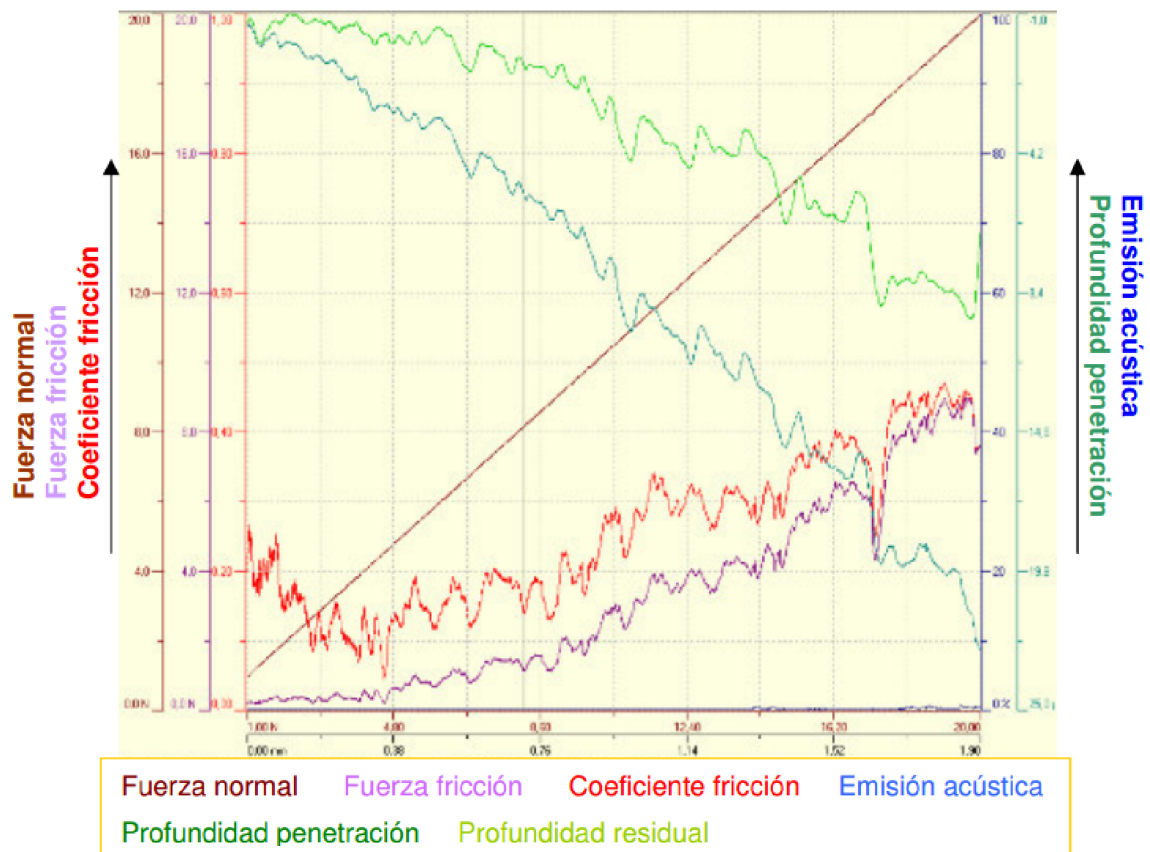


Figura 184. Parámetros monitorizados en el transcurso del ensayo de rayado. Se aprecia un salto en el coeficiente de fricción y fuerza de fricción en el momento de la delaminación del óxido.

En el histograma de la Figura 185, se observa que las diferencias entre las cargas críticas no son muy significativas, teniendo en cuenta que el ensayo en si mismo lleva asociada una dispersión considerable relacionada con numerosos factores como puede ser la subjetividad asociada a la determinación visual de las cargas críticas, entre otros. Cabe señalar, también, que el acabado superficial de dicha probeta puede jugar un papel importante, si bien en todos los casos las medidas se han realizado a unos 45° de las líneas de acabado y se ha encontrado una gran consistencia entre las repeticiones realizadas. En cualquier caso, se observan valores semejantes para todas las probetas evaluadas.

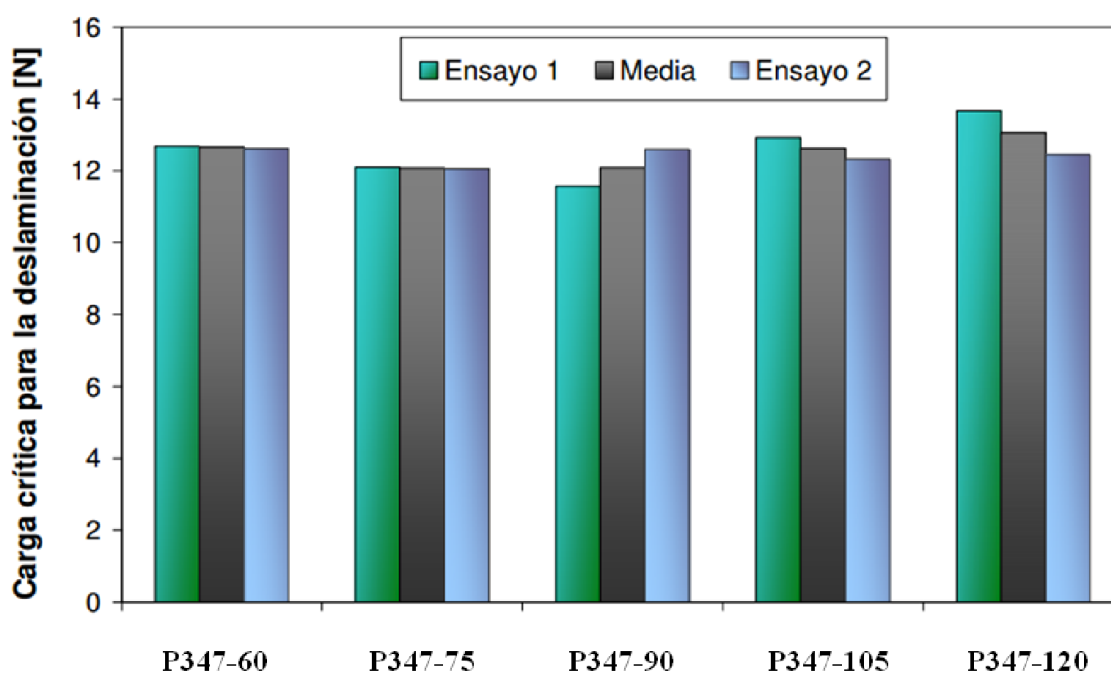


Figura 185. Cargas críticas para la delaminación del óxido de hierro en función del tiempo de mantenimiento en el baño de TENIFER®QPQ de las probetas de AISI 347.

5.3.6 RESISTENCIA AL DESGASTE

Las condiciones de ensayo para la determinación del coeficiente de fricción y resistencia al desgaste, difieren, únicamente, en el tipo de pin empleado y carga aplicada en el ensayo. En la Tabla 49, se resumen los distintos parámetros utilizados, que son los mismos que se emplearon en el estudio del AISI 321.

En la Tabla 50 se indican los valores del ratio específico de desgaste, k , en $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ obtenidos para las muestras ensayadas. Si recordamos lo visto en el apartado 4.3.7 para el caso del AISI 321, dichos valores se han calculaban por medio de la ecuación de Archard [136]. El volumen desgastado se ha calculado mediante perfilometría de contacto, y los valores de la fuerza normal aplicada en el contacto y distancia de deslizamiento son 10 N y 500 m respectivamente. Al igual que en el caso del estudio del AISI 321, por limitación de espacio, cada uno de estos ensayos se ha realizado únicamente dos veces con cada contraparte estática para asegurar la repetibilidad de los resultados obtenidos. Sin embargo, en aquellos casos en los que

se ha encontrado cierta dispersión se han realizado tres ensayos.

Parámetro	Valores (Desgaste)	Valores (Fricción)
Velocidad lineal (m/s)	0,10	0,10
Distancia recorrida (m)	250	250
Velocidad angular (rpm)	273	273
Número de ciclos	11375	11375
Carga normal (N)	10	1
Contraparte dinámica	Probetas y metal base	Probetas y metal base
Contraparte estática	Al ₂ O ₃	100Cr6
Tipo de contacto	Bola sobre plano	Bola sobre plano
Temperatura (°C)	25 °C	25 °C

Tabla 49. Parámetros empleados en la determinación del coeficiente de fricción y resistencia al desgaste.

Probeta	Volumen desgastado, mm ³	Coeficiente de desgaste k(mm ³ ·m ⁻¹ ·N ⁻¹)
Material base	1,36	5,44·10 ⁻⁰⁴
P347-60	0,022	8,91·10 ⁻⁰⁶
P347-75	0,028	1,12·10 ⁻⁰⁵
P347-90	0,027	1,08·10 ⁻⁰⁵
P347-105	0,031	1,25·10 ⁻⁰⁵
P347-120	0,030	1,22·10 ⁻⁰⁵

Tabla 50. Volumen desgastado y el correspondiente coeficiente específico de desgaste obtenidos en los ensayos pin on disk para las diferentes probetas.

En la Figura 186, se compara gráficamente el coeficiente de desgaste obtenido en las piezas nitrocarbadas frente al material sin tratar. Se observa que el coeficiente de desgaste es del orden de 30 veces menor en las probetas tratadas. Dentro de ellas se han alcanzado valores muy semejantes (ver Figura 187), si bien parece existir una cierta tendencia que indica que el desgaste aumenta ligeramente con el tiempo de nitrocarbación. Del mismo modo, cabe señalar que los valores obtenidos son muy similares a los del acero inoxidable AISI 321 estudiado anteriormente. Si bien, el acero inoxidable AISI 347 presenta una resistencia menor a la del AISI 321 debido, probablemente, a su menor dureza. En cualquier caso, las probetas tratadas con TENIFER®QPQ conducen a resultados bastante similares lo cual resulta interesante dadas las diferencias microestructurales encontradas. Por otro lado, en todos los casos el desgaste ha dado lugar a surcos con una profundidad de aproximadamente 5–6 μm en las probetas tratadas, es decir, que en todos los casos se está ensayando la capa nitrocarbada dado que el óxido es del orden de 2 μm , al igual que ocurría en el AISI 321.

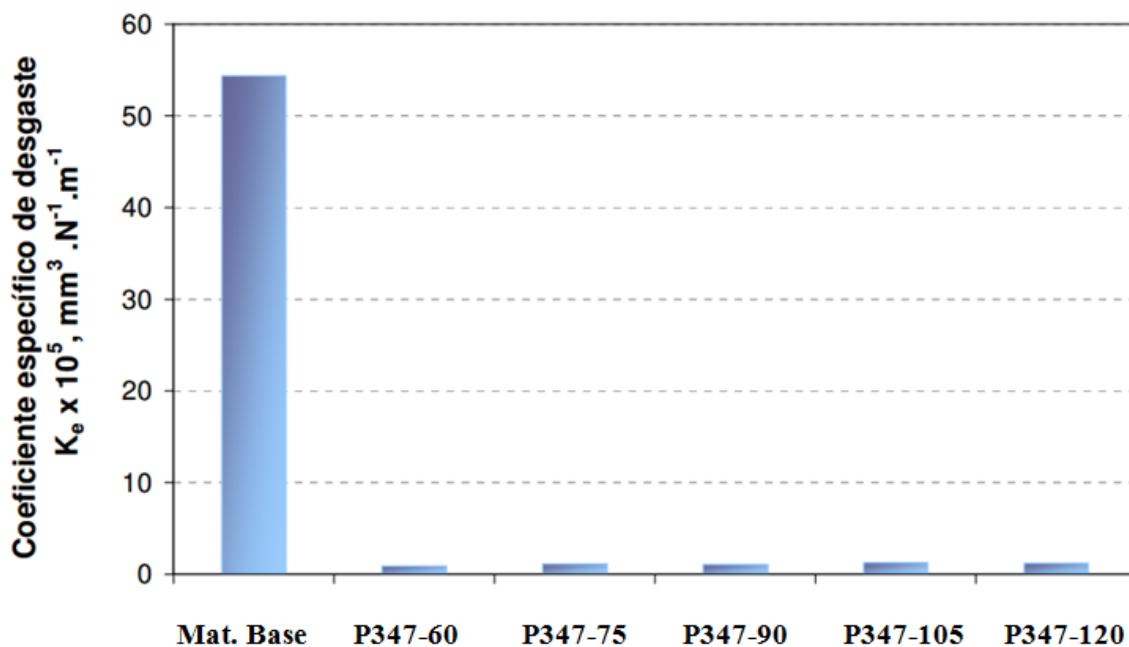


Figura 186. Coeficiente específico de desgaste obtenido para todas las muestras ensayadas.

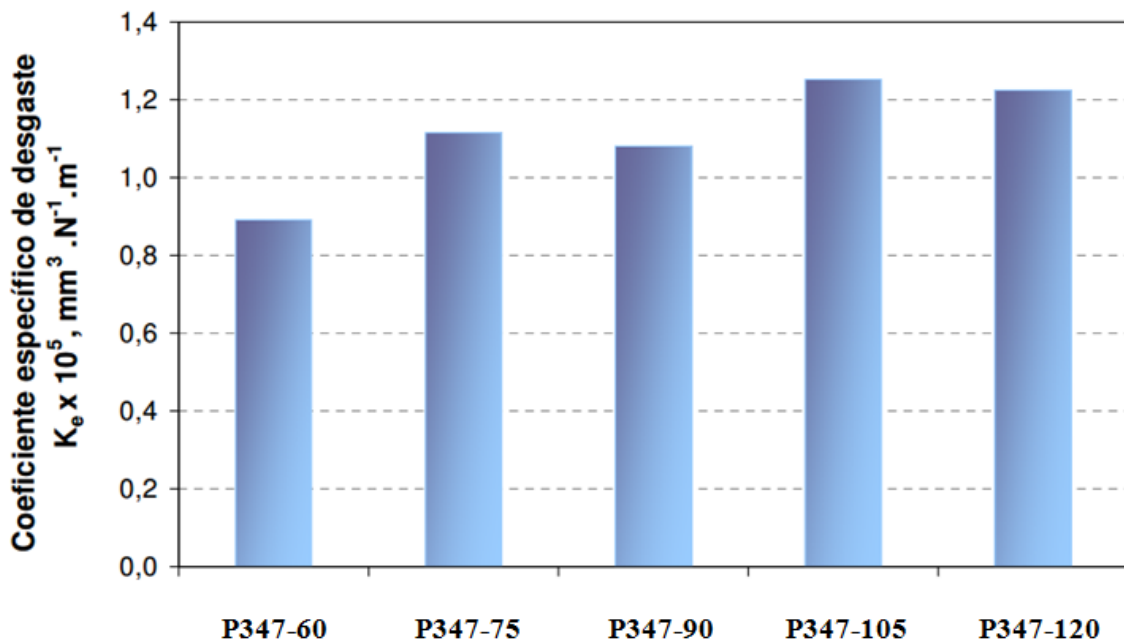


Figura 187. Detalle de la Figura 186. Coeficiente de desgaste obtenido para todas las probetas nitrocarbúridas.

Por último, en la Figura 188 se muestra la evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento en el material sin tratar y en las probetas nitrocarbúridas. En las probetas P347-75 y P347-90 se observa la existencia de una zona inicial que llega hasta 80 m en la primera y 125 m en la segunda, donde el coeficiente es estable y bajo (0,1 - 0,3). A partir de entonces, el coeficiente aumenta rápidamente. En el resto de probetas esto sucede a una distancia mucho más corta. Este aumento del coeficiente de fricción se puede deber a la rotura del óxido y a la interacción de éste con el pin. Al final del ensayo se alcanzan valores de entre 0,6 – 0,7 más propios de un contacto tipo metálico, semejante al determinado en el material base.

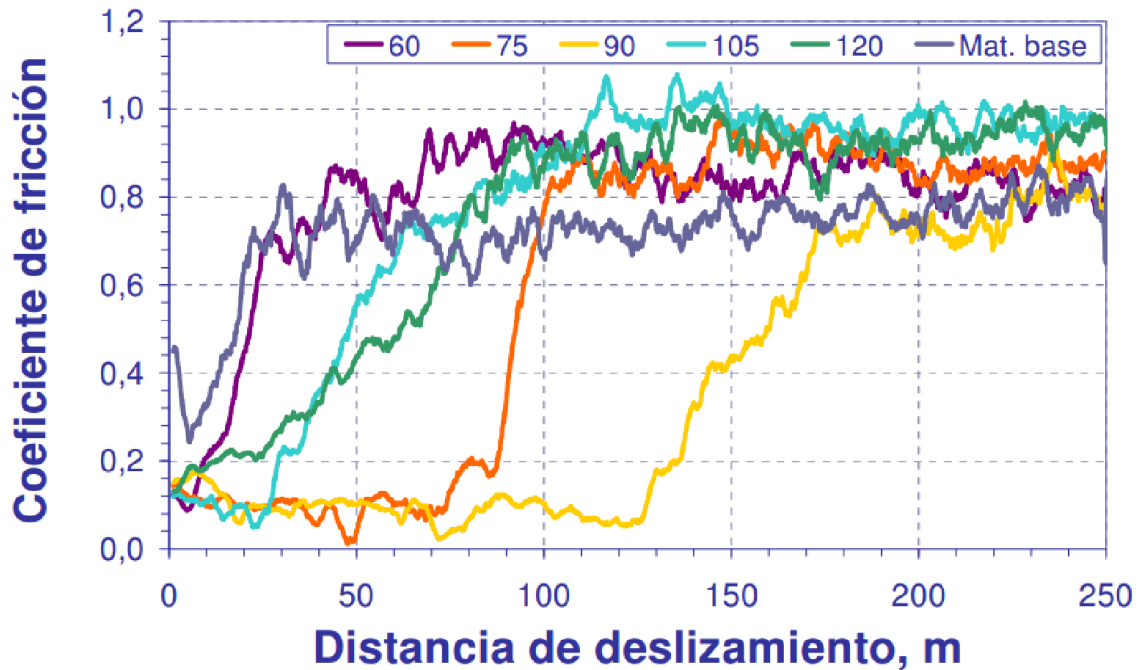


Figura 188. Variación de coeficiente de fricción frente a la distancia de deslizamiento de los ensayos de fricción.

En la Tabla 51, se muestran unas macrografías tomadas mediante una lupa estereoscópica SZ-TR (Olympus) de las huellas de fricción y del pin empleado.

A diferencia del acero inoxidable AISI 321, todas las huellas de fricción, sin excepción, presentan material adherido. Para corroborar dichas observaciones se realizó un análisis composicional semicuantitativo y morfológico mediante un microscopio electrónico de barrido.

En todas las pruebas se ha encontrado material adherido en forma de parches en el interior del surco. Este material se corresponde, en esencia, con óxido de hierro que presumiblemente procedería del pin de acero (100Cr6) dado el desgaste experimentado por ambas contrapartes, lo que indica que, mientras que la capa de óxido de hierro del acero inoxidable parece estar intacta (salvando ciertos aplastamientos), el pin se ha desgastado considerablemente. Este desgaste implica la generación de partículas que debido a las temperaturas alcanzadas en el contacto, se habrían oxidado y puntualmente se podrían adherir al material ensayado. En las Figuras 189 y 190 se incluyen detalles analizados en las probetas P347-60 y P347-120. En las Tablas 52 y 53 puede identificarse la composición del material adherido

procedente del pin de acero en el interior de las huellas de fricción.



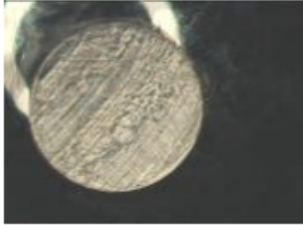


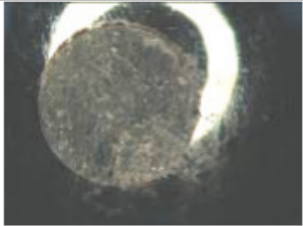


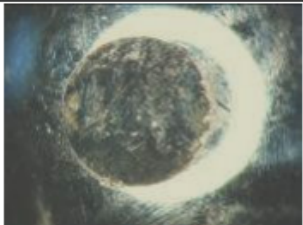
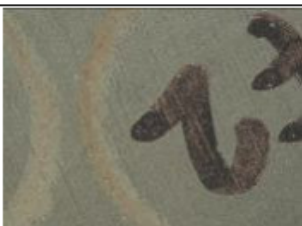

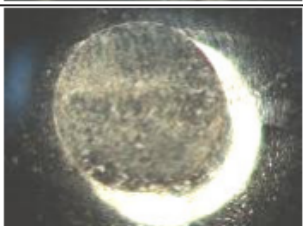



PROBETAS	HUELLAS DE FRICCIÓN		Contraparte-100Cr6
P347-60			
P347-75			
P347-90			
P347-105			
P347-120			

Tabla 51. Detalle de las huellas de fricción generadas en las probetas, así como de los pines de acero 100Cr6 empleados en los diferentes ensayos.

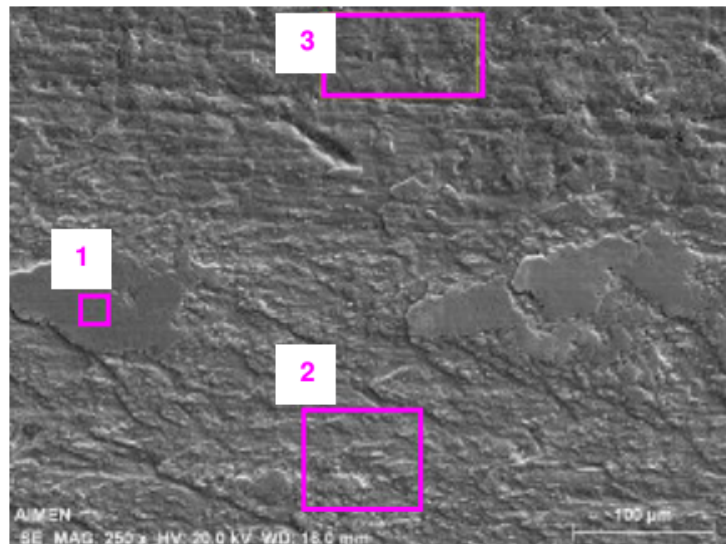


Figura 189. Micrografía de la huella resultante del ensayo de fricción realizada sobre la probeta **P347-60**.

Espectro	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
Espectro 1	1,26	31,37	0,22	2,9	0	63,9	0,34	0
Espectro 2	1,83	30,21	0,29	10,68	0,32	51,67	4,9	0,1
Espectro 3	3,77	29,11	0,6	13,11	0,58	43,44	9,24	0,15

Tabla 52. Análisis de la composición química de dos regiones de apariencia superficial diferenciada dentro de la huella de fricción (Espectros 1 y 2) y fuera de ésta (Espectro 3), de la probeta **P347-60**.

Espectro	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
Espectro 1	1,35	30,89	0,2	5,46	0	60,32	1,71	0,08
Espectro 2	2,11	28,86	0,29	15,5	0,62	44,52	7,73	0,23
Espectro 3	3,98	28,07	0,75	7,97	0,17	51,52	7,34	0,2

Tabla 53. Análisis de la composición química de dos regiones de apariencia superficial diferenciada dentro de la huella de fricción (Espectros 1 y 2) y fuera de ésta (Espectro 3), de la probeta **P347-120**.

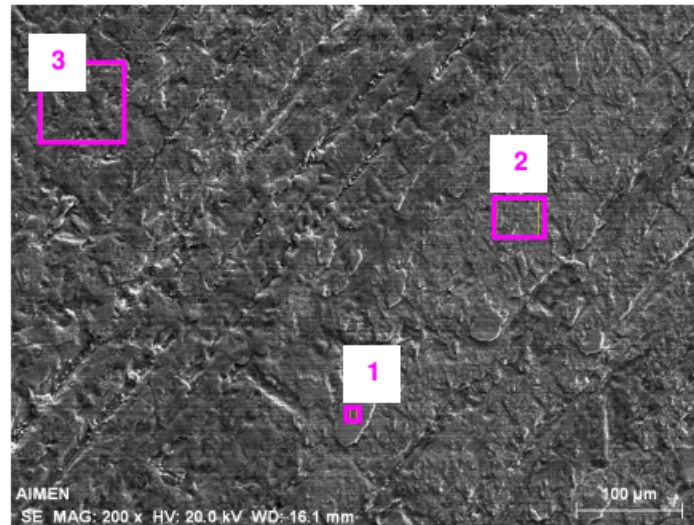


Figura 190. Micrografía de la huella resultante del ensayo de fricción realizada sobre la probeta **P347-120**.

Por último, con motivo de completar el análisis que justifique las diferencias encontradas en el coeficiente de fricción, se estudió la morfología de los óxidos en superficie. En las Figuras 191 y 192 se incluyen micrografías del acabado superficial de los óxidos formados, donde no se aprecian diferencias claras entre éstas. Al contrario de lo que ocurría en el acero inoxidable AISI 321, en este caso no se aprecian diferentes niveles de porosidad (Figura 193).

Las muestras parecen presentar un acabado muy parecido a excepción de la probeta P347-90. En cualquier caso, la evolución cuantitativa de la homogeneidad y compactación de dichos óxidos es complicada, y su influencia sobre el coeficiente de fricción parece determinante en su comportamiento.

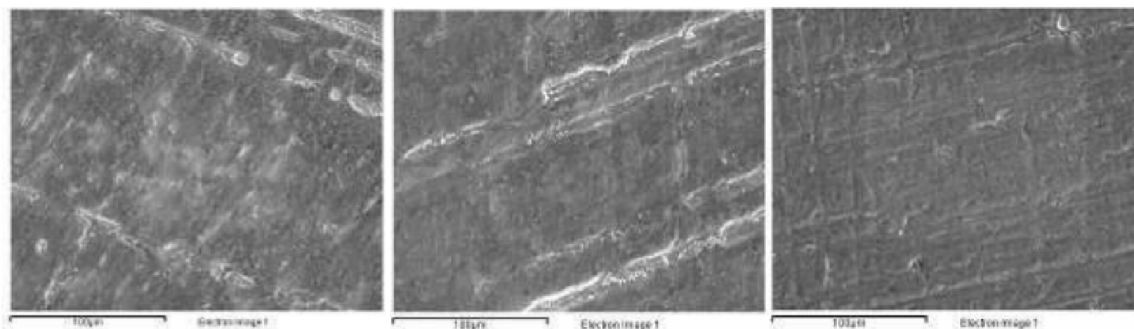


Figura 191. Aspecto morfológico de los óxidos formados en las probetas **P347-60** (izquierda), **P347-75** (centro) y **P347-90** (derecha).

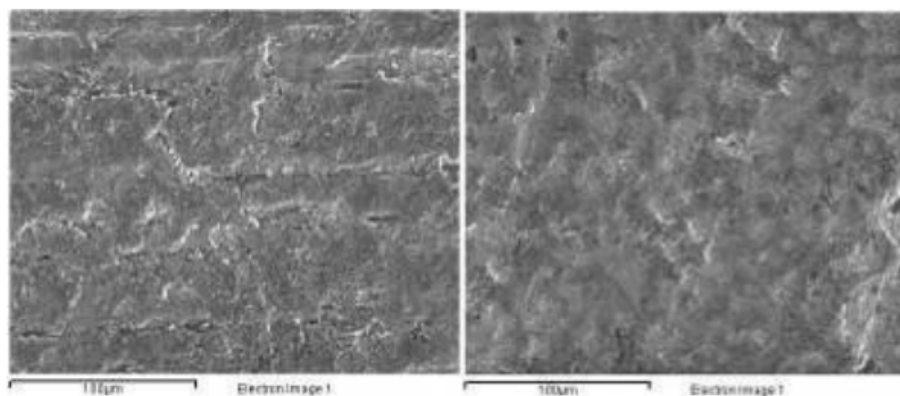


Figura 192. Aspecto morfológico de los óxidos formados en las probetas **P347-105** (izquierda) y **P347-120** (derecha).

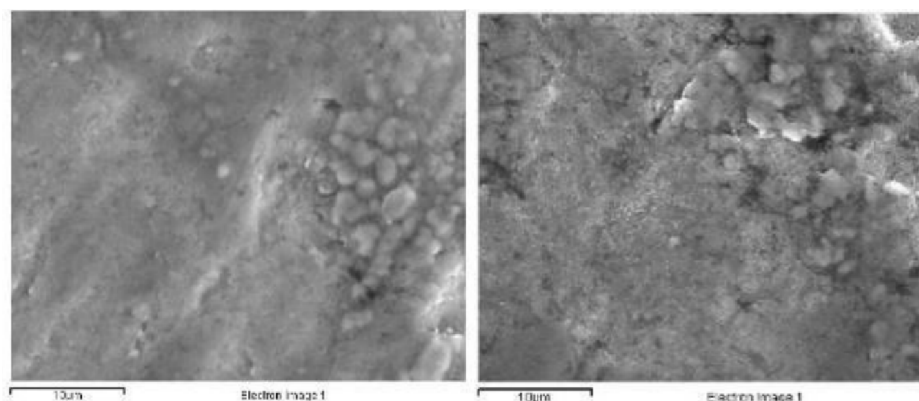


Figura 193. Aspecto morfológico de los óxidos formados en las probetas **P347-60** (izquierda) y **P347-120** (derecha).

5.3.7 RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

La polarización potenciodinámica con barrido cíclico se realizó desde -450 hasta 1000mV/ESC para todas las probetas tratadas, y se inició en -250 para el metal base. Previamente se realizó una medida del potencial libre de corrosión en cada una de las probetas para establecer los extremos del intervalo de polarización. En todos los casos se empleó una disolución de 35g/l de NaCl a temperatura ambiente y con agitación suave. Se utilizó el electrodo saturado de calomelanos (ESC) como electrodo de referencia y como contraelectrodo una malla de platino. El barrido de potencial fue de 120 mV/min, con un mantenimiento previo de 200 s en el potencial catódico de inicio del ciclo (-200mV/ESC). Las superficies se ensayaron haciendo una limpieza previa con alcohol. Se llevaron a cabo 4 medidas por probeta dada la dispersión de resultados encontrada. Como se dijo anteriormente, Por convenio, se suele considerar que un valor inferior a $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ de densidad de corriente indica un estado de pasividad, y por tanto, de elevada resistencia a la corrosión.

En la Figura 194, se representan las curvas de polarización obtenidas en una de las repeticiones para todas las muestras ensayadas. Se observa una diferencia clara entre el comportamiento del metal base y de las probetas tratadas. Así, en el caso del metal base, se inicia la corrosión localizada en torno a 0 mV/ESC. Una vez iniciada esta corrosión localizada (picaduras y resquicio) la velocidad de corrosión es elevada y la curva de retorno no muestra tendencia a la repasivación (densidad de corriente muy elevada y potenciales de corrosión de retorno menos nobles que los correspondientes en el tramo de ida). Por otra parte, aunque las muestras nitrocarbурadas presentan potenciales de corrosión menos nobles y densidades de corrosión algo mayores, (siempre dentro de la pasividad), mantienen la pasividad hasta potenciales mayores que el metal base.

En cuanto a las probetas tratadas, cabe señalar que no existe ninguna tendencia clara que relacione el tiempo de nitrocarbурación con la resistencia a la corrosión exhibida, aunque como en el caso del AISI 321, el mayor potencial de transpasivación se obtuvo con la probeta nitrocarbурada durante 60 minutos.

Asimismo en las curvas de polarización se encuentran dos tipos de comportamiento que pueden observarse en la Figura 195. Por un lado, existen aquellas curvas cuyo retorno transcurre a densidades de corrosión más elevadas que el tramo de ida (probetas P347-60, P347-75 y P347-90) y, por otro lado, las que exhiben una densidad de corrosión menor y un potencial de corrosión más noble en el tramo de retorno (probetas P347-105 y P347-120), es decir, que se repasivan a potenciales más altos. Dichas diferencias se atribuyen a diferencias microestructurales y/o del óxido superficial. En cualquier caso, no se encuentra un comportamiento claro en todos los ensayos realizados que permitan relacionar este hecho con el tiempo del tratamiento de nitrocarburo. En la Tabla 54 se muestran los valores medios obtenidos a partir de las curvas de polarización para el potencial y la densidad de corriente de corrosión así como el valor del potencial a partir del cual la densidad de corriente supera el límite de pasividad. Cabe señalar que los valores obtenidos para el material base, son similares a los obtenidos con el acero AISI 321.

.

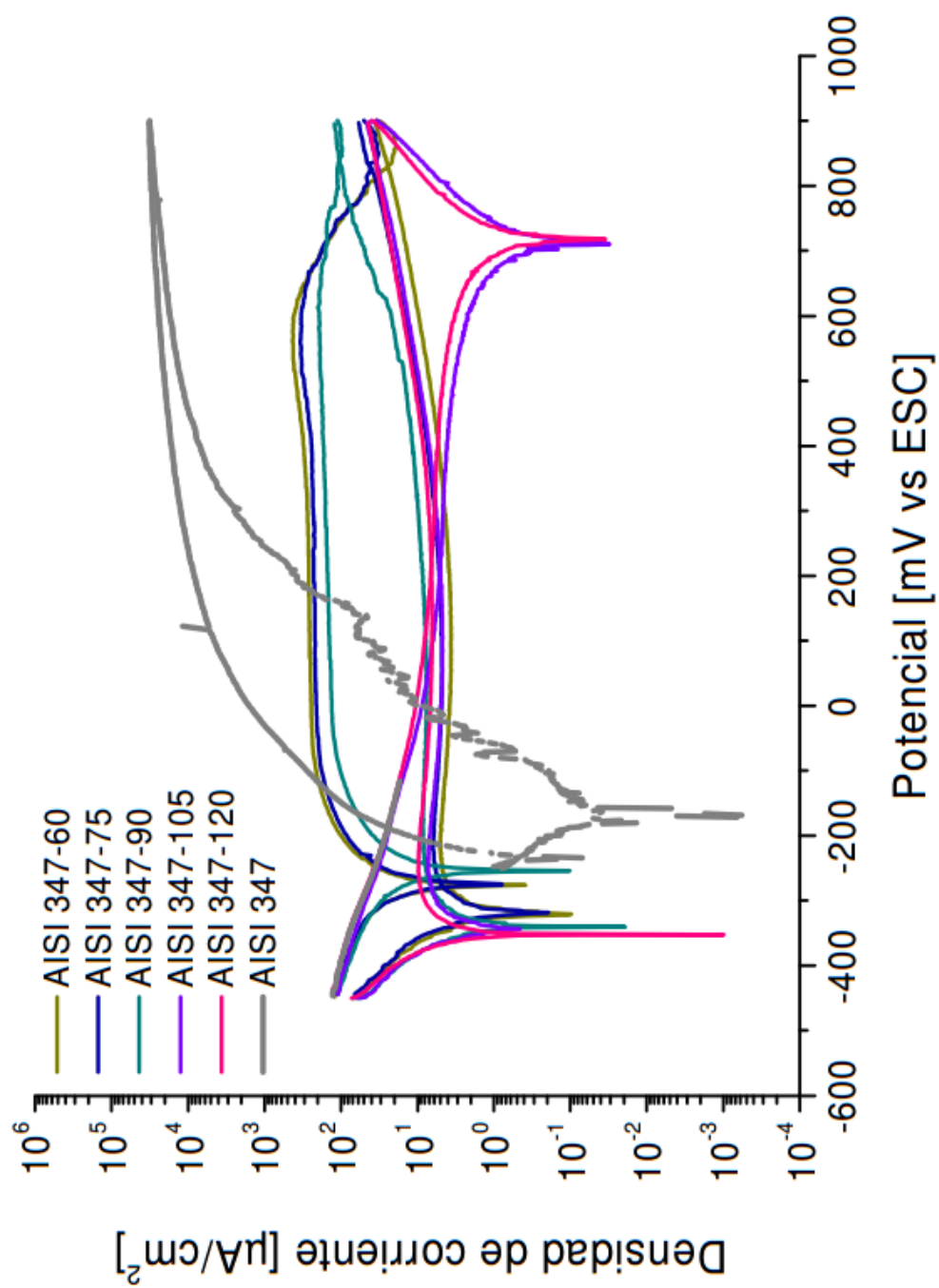


Figura 194. Curvas de polarización de las muestras ensayadas realizadas incluyendo el metal base.

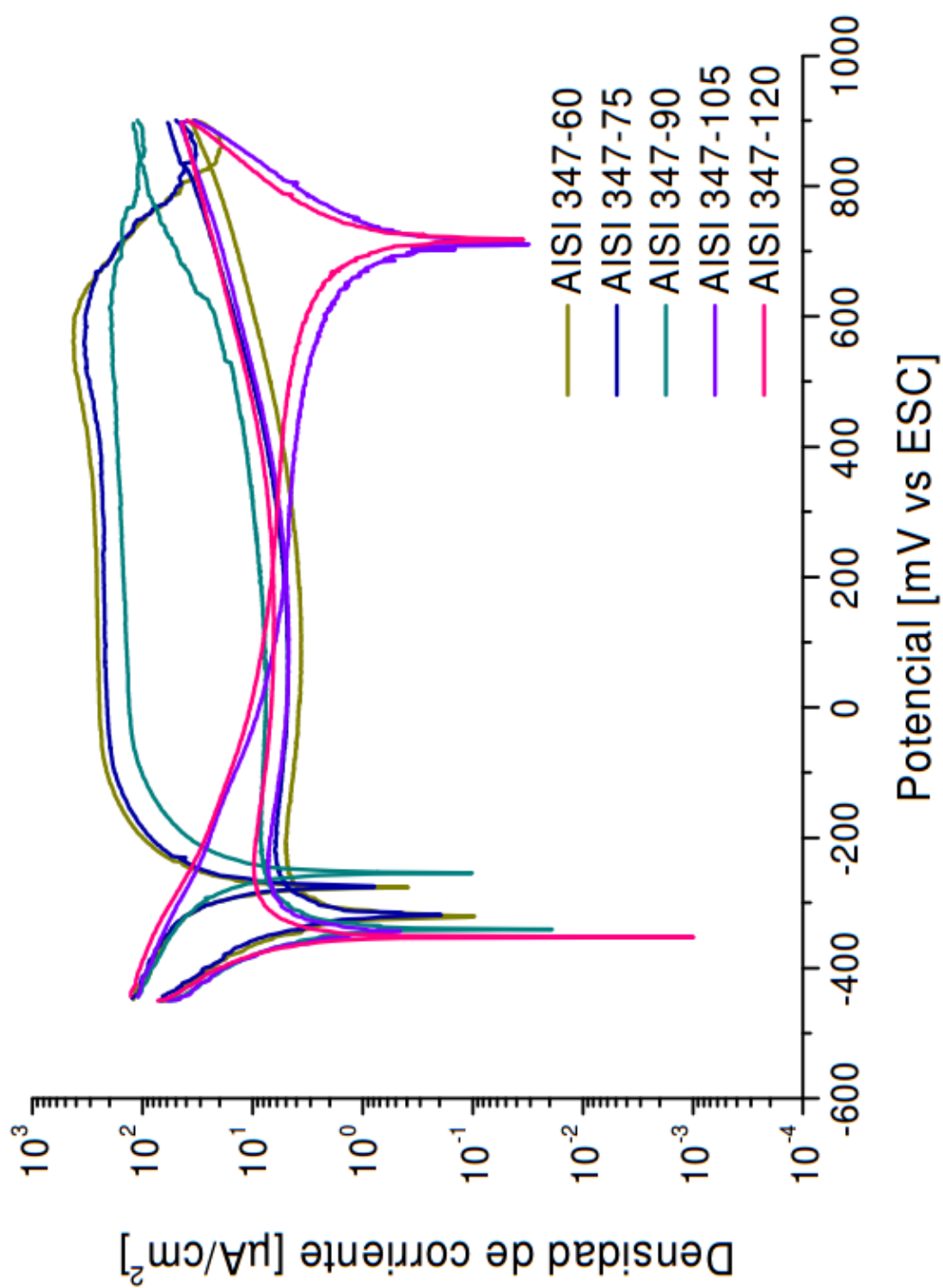


Figura 195. Curvas de polarización de las muestras ensayadas.

MUESTRA	ϵ_{corr} (mV vs ESC)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ϵ_{tp} (mV vs ESC)
Material base	-173,8	0,027	17,2
P347-60	-315,16	1,264	586,4
P347-75	-315,96	0,988	449,3
P347-90	-327,76	1,006	273,7
P347-105	-333,93	0,841	468,2
P347-120	-323,45	1,148	447,8

Tabla 54. Valores de potencial (ϵ_{corr}) y de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) de todos los ensayos realizados.

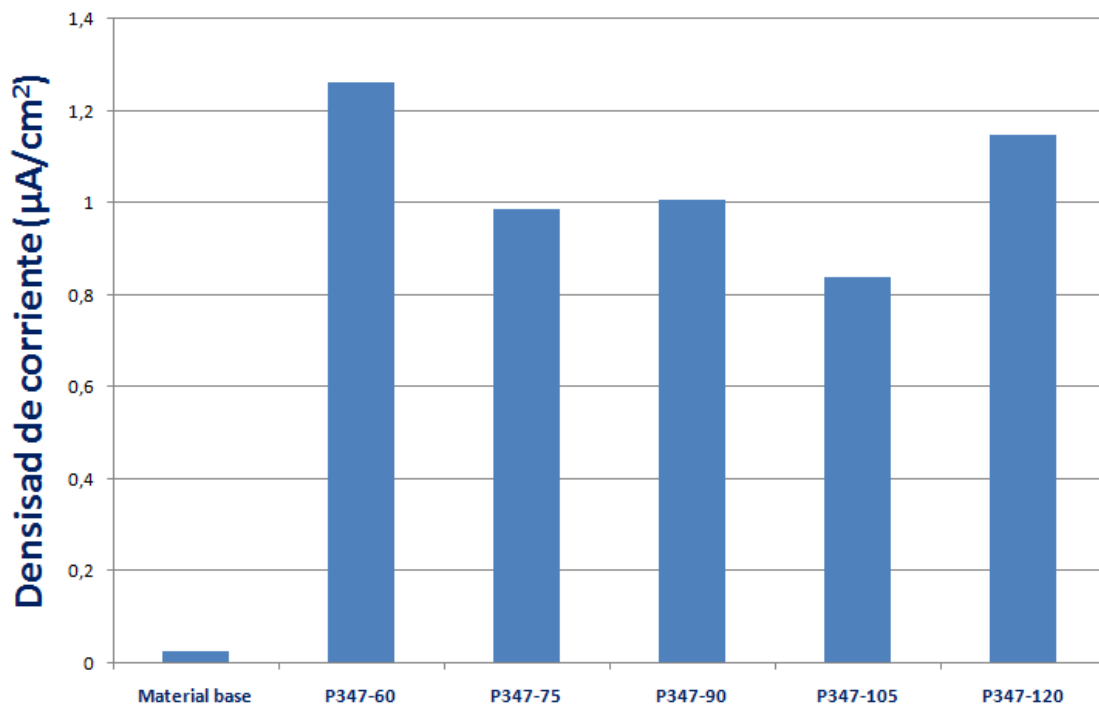


Figura 196. Valores de densidad corriente de corrosión (I_{corr}) para todas las probetas tratadas incluido el metal base.

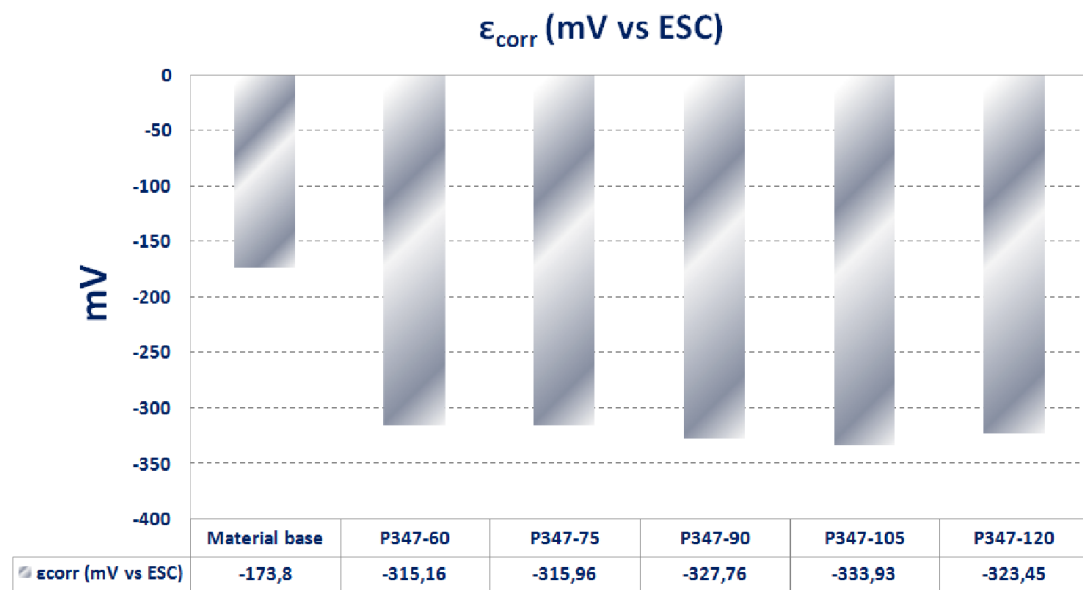


Figura 197. Valores de potencial de corrosión (ϵ_{corr}) para todas las probetas tratadas incluido el metal base.

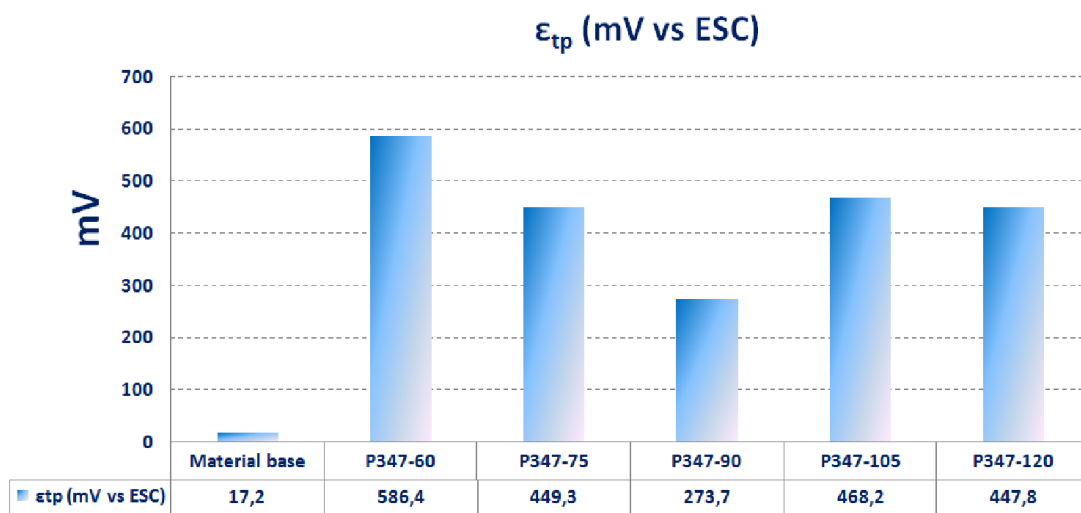


Figura 198. Valores del potencial al cual se supera la densidad de corriente de pasivación (ϵ_{tp}) para todas las probetas tratadas incluido el metal base.

Capítulo 6

Conclusiones

6 CONCLUSIONES

6.1 ACERO 4340+QT COMO MATERIAL DE REFERENCIA

- La microestructura obtenida en todas las muestras tratadas está constituida por una capa nitrocarburada formada sobre el material base, el cual está constituido por martensita revenida. Esta capa nitrocarburada, está formada a su vez, por una capa de óxidos externa, a continuación una capa blanca o de combinación y por último una zona de difusión. El espesor de dichas capas aumenta con el tiempo de nitruración, desde 1,9 hasta 4,6 μm en la capa de óxidos, desde 8,7 hasta 13,4 μm en la capa blanca o de combinación y, desde 120,6 hasta 168 μm en la zona de difusión.

- A partir de los espectros de difracción de rayos X, se observa que en todos los casos se obtienen picos correspondientes a magnetita (Fe_3O_4) y a nitruros de hierro tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, lo cual está de acuerdo con lo indicado en la bibliografía consultada, y que validan el proceso de pulido realizado. Cabe señalar así que, principalmente dicho proceso se realiza para eliminar la presencia de hematites (Fe_2O_3), de efectos perjudiciales sobre la resistencia a la corrosión.
- La evolución de los valores de dureza es muy similar en las probetas ensayadas, varía de forma progresiva desde los 900 – 1200 HV 0,025 de la zona más externa, hasta valores en torno a 350 HV 1 en el material base. En el caso de las probetas P3 y P13 (75 min) se observa que la dureza en superficie es ligeramente superior (1150 – 1200 HV 0,025) a la obtenida en la misma zona de las probetas.
- En cuanto al comportamiento al desgaste, se observa que la resistencia del metal base se ve incrementada hasta el orden de unas 30 veces con el tratamiento de TENIFER®QPQ en especial las probetas P13 (75 min) y P17 (105 min). Esto se debe al aumento de dureza superficial obtenido al realizar el tratamiento de nitrocarburoción y oxidación. Por otro lado, las diferencias de resistencia al desgaste entre las distintas probetas tratadas es mínima, pese a las diferencias encontradas en la dureza superficial.
- Las probetas P3 y P13 (75 min) presentan el menor coeficiente de fricción, que varía entre 0,4 y 0,8, mientras que en el resto de probetas es superior, llegando en algún caso a alcanzar valores próximos a 1,2. Esto puede ser debido a que la capa superficial obtenida en estas probetas es más frágil y se rompe en pequeñas partículas que quedan atrapadas entre el pin y la pieza, dando lugar a un contacto irregular que se traduce en un incremento del coeficiente de fricción.
- El potencial de corrosión (ϵ_{corr}) de las probetas nitrocarburodas es claramente superior al del material base, mientras que la densidad de

corrosión asociada (i_{corr}) es menor. Esta última variable aumenta ligeramente con el tiempo de tratamiento, por lo que desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, el tiempo óptimo de tratamiento sería 60 minutos.

6.2 ACERO INOXIDABLE AISI 321

- La microestructura obtenida en todas las muestras tratadas está formada por una capa nitrocarburada en la cual existe una zona con un alto contenido en precipitados y un frente de difusión. El espesor de dicha capa aumenta con el tiempo de tratamiento desde 28 hasta 48 μm . Además, se distingue la presencia de una capa de óxidos externa de apariencia homogénea y con un espesor similar (del orden de 2 μm) para todas las probetas evaluadas. A diferencia de lo que ocurre en los aceros de baja aleación, no se distingue la presencia de capa blanca o de combinación. Otra diferencia con respecto a lo que ocurre en los aceros de baja aleación, en la que se apreciaban pequeños frentes de óxidos perpendiculares a la superficie, es que la capa sigue un crecimiento prácticamente paralelo a la superficie. Esto se debe a que, en el caso de los aceros de baja aleación, el crecimiento del frente de óxidos está condicionado por la capa blanca subyacente que se caracteriza por su elevada porosidad.
- A partir de los espectros de difracción de rayos X, se observa que en todos los casos se obtienen picos correspondientes a magnetita (Fe_3O_4), mientras que no se encuentra la presencia de hematites (Fe_2O_3). Del mismo modo, se encontraron nitruros de hierro tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ y, a diferencia de lo que sucede con el acero 4340+QT, se detectaron fase γ' - Fe_4N , óxido de cromo (CrO), nitruro de cromo (Cr_2N), nitruro de hierro y cromo (FeCrN) y carburo de cromo (CrC). Si bien su identificación se hace compleja, dado el solapamiento de sus picos con los picos de difracción de magnetita (Fe_3O_4) que, al estar en la superficie, presenta

mayor intensidad de la radiación. La existencia de nitruros y carburos de cromo supondría un incipiente proceso de sensibilización del acero. Por otra parte, el nitruro γ' -Fe₄N es más frágil que el ϵ -Fe₂₋₃N.

- La evolución de los valores de dureza es similar en todas las probetas del acero AISI 321 ensayadas. Se distingue una zona desde la superficie hasta una profundidad comprendida entre 20 y 40 μm donde la dureza se mantiene estable y se obtienen valores en torno a los 1200-1400 HV, tras lo cual decrece hasta alcanzar la dureza del material base, situada en torno a los 300-400 HV.
- La adhesión de la capa de óxido al sustrato es relativamente similar en todas las probetas del acero AISI 321 ensayadas. Las diferencias entre las cargas críticas no son muy significativas, teniendo en cuenta que el ensayo en sí mismo lleva asociada una dispersión considerable de datos. En cualquier caso, no se ha encontrado ninguna explicación que justifique las diferencias encontradas, dado que los óxidos, poseen aproximadamente el mismo espesor y la misma composición.
- El coeficiente específico de desgaste (k) es aproximadamente 30 veces inferior en las probetas tratadas que en el material base. Las diferencias de k entre las probetas nitrocarbурadas es mínima. El comportamiento del coeficiente de fricción es un tanto complejo. Así, se ha encontrado que éste se mantiene en valores muy bajos a lo largo de la distancia de deslizamiento del ensayo únicamente en la probeta **P321-60**, lo cual parece estar relacionado con la mayor compactación y homogeneidad de la capa de óxidos en dicha probeta.
- Los ensayos electroquímicos indican que los potenciales de corrosión son bastante parecidos, asumiendo que las diferencias derivan, probablemente, de heterogeneidades dentro de las capas de óxidos. La densidad de corriente asociada al potencial de corrosión (i_{cor}) en el material base es dos órdenes de magnitud inferior que en las probetas

tratadas. Sin embargo, al aumentar el potencial durante el ensayo, se alcanzan densidades de corriente mucho más elevadas que en las probetas recubiertas a partir de 250 mV/ESC, lo que indica un peor comportamiento frente a ambientes más oxidantes, por lo que el tratamiento TENIFER®QPQ mejora la resistencia a la corrosión en tales condiciones.

- Los resultados encontrados indican que, en las probetas tratadas, la resistencia al desgaste y a la corrosión no se ven afectadas sustancialmente por el tiempo de nitrocarburation, lo que indica que existe un amplio margen de maniobra a la hora de realizar el tratamiento. Por todo ello, se sugieren 60 minutos como tiempo óptimo de nitrocarburation para este tipo de acero inoxidable, dado el ahorro de tiempo y económico, que supone.

6.3 ACERO INOXIDABLE AISI 347

- Las micrografías revelan en las probetas de acero AISI 347 nitrocarburation la existencia de, en orden de profundidad, una capa de óxidos, una zona *clara* y una zona *oscura*. El contenido de nitrógeno y cromo en la zona oscura es superior al de la zona clara. La zona clara muestra cierto parecido al frente de difusión que se muestra en el AISI 321. El espesor de la zona oscura aumenta con el tiempo de nitrocarburation desde 30 a 50 μm . Al igual que ocurre en el acero inoxidable AISI 321, no se distingue la presencia de capa blanca o de combinación. En cuanto a la morfología de los óxidos formados, se observa que la capa de óxidos sigue también un crecimiento prácticamente paralelo a la superficie.
- La difracción de rayos X revela, como en el caso del AISI 321, la existencia de magnetita (Fe_3O_4) y nitruros de hierro tipo $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Este último se presenta más intensamente en el tratamiento a 120

minutos. Se observó también la presencia de Cr_2N y Cr_{23}C_6 . Este último compuesto indica que la sensibilización del acero inoxidable AISI 347 sería mayor que en el AISI 321 al tratarse de un carburo con mayor contenido en cromo. Asimismo, no se detectó la presencia de hematites (Fe_2O_3) perjudicial desde el punto de vista de la corrosión.

- La evolución de los valores de dureza en las piezas evaluadas es semejante. No obstante, a diferencia de lo que sucedía en el acero inoxidable AISI 321, se encuentra una dispersión de valores considerable, lo cual nos sugiere que la zona de color oscuro no es demasiado homogénea. Existe una zona de dureza casi constante (20 – 45 μm) donde los valores de dureza son muy elevados, con valores situados en torno a los 1000 – 1200 y que presenta una gran dispersión. Tras lo cual, la dureza decrece hasta alcanzar la dureza del material base, situada alrededor de los 250 – 300 HV. Los valores de dureza alcanzados en este caso, son más bajos que en el acero inoxidable AISI 321, tanto para el metal base como para la capa nitrocarburada.
- A semejanza de lo que sucedía con el acero AISI 321, la evolución de la dureza con la profundidad en todas las probetas tratadas del acero AISI 347 es similar. Se distingue una zona desde la superficie hasta una profundidad comprendida entre 20 y 45 μm donde la dureza se mantiene alta y se obtienen valores en torno a los 700-1500 HV, tras lo cual decrece hasta alcanzar la dureza del material base, situada en torno a los 250-300 HV. Como se puede comprobar, en la primera zona se observa una mayor dispersión de valores de microdureza en relación al AISI 321, lo que puede estar relacionado con mayor heterogeneidad de nitrocarburación.
- La adhesión de la capa de óxido al sustrato es similar en todas las probetas del acero AISI 347 nitrocarburadas, y por lo tanto, no existe una relación con el tiempo de nitrocarburación. Los valores de adhesión

encontrados son semejantes a los obtenidos en los otros aceros estudiados.

- Como en el caso del acero AISI 321, El coeficiente específico de desgaste (k) del acero AISI 347 es aproximadamente 30 veces inferior en las probetas tratadas que en el material base y las diferencias de k entre las probetas nitrocarburadas es mínima. Sin embargo, a diferencia de lo que sucedía en el AISI 321, hay un ligero aumento de k con el tiempo de nitrocarburación. La evolución del coeficiente de fricción con el tiempo de tratamiento es irregular
- Los ensayos derivados de los ensayos electroquímicos, al igual que sucedía en el AISI 321, indican que los potenciales de corrosión son bastante parecidos, asumiendo que las diferencias probablemente derivan de heterogeneidades dentro de las capas de óxidos. La densidad de corriente asociada al potencial de corrosión (i_{corr}) en el metal base es dos órdenes de magnitud inferior que en las probetas tratadas. Sin embargo, al aumentar el potencial durante el ensayo, se alcanzan densidades de corriente mucho más elevadas que en las probetas recubiertas a partir de 0 mV/ESC, lo que indica un peor comportamiento frente a ambientes más oxidantes, por lo que es tratamiento TENIFER®QPQ mejora la resistencia a la corrosión del acero AISI 347 en tales condiciones.
- A raíz de los resultados obtenidos, se puede decir que la resistencia al desgaste y a la corrosión no se ven afectadas por los parámetros del proceso estudiados. Por lo tanto, como en aquel caso, se propone como tiempo óptimo de nitrocarburación 60 minutos de permanencia en el baño por el ahorro de tiempo y económico que supone.

Capítulo 7

Bibliografía

7 BIBLIOGRAFÍA

[1] Haruman, E., Sun, Y., Triwiyanto, A., Manurung, Y.H.P. and Adesta, E.Y., “An investigation on low temperature thermochemical treatments of austenitic stainless steel in fluidized bed furnace”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol.21(3), pp.388-394 (2012).

[2] Lei, M.K., “Phase transformations in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel at low temperature”, *Journal of Materials Science*, Vol. 34(24), pp.5975-5982 (1999).

[3] Li, G., Peng, Q., Li, C., Wang, Y., Gao, J., Chen, S., Wang, J. and Shen, B., “Microstructure analysis of 304L austenitic stainless steel by QPQ complex salt bath treatment”, *Materials Characterization*, Vol. 59, pp.1359-1363 (2008).

- [4] Sueyoshi, H., Hamaishi, K., Kadomatsu, S., Shiomizu, T. and Ohzono, Y., “Effect of preheating in air on gas nitriding of SUS304 stainless steel”, *Materials Transactions*, Vol. 38(2), pp.148-154 (1997).
- [5] Wang, J., Lin, Y., Fan, H., Zeng, D., Peng, Q. and Shen, B., “Effects of temperature on microstructure and wear of salt bath nitrided 17-4PH stainless steel”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 21(8), pp. 1708-1713 (2012).
- [6] Cobb H.M. “The History of Stainless Steel” Ed. ASM International (2010).
- [7] Krivsky, W.A., 1973. The Linde argon-oxygen process for stainless steel: a case study of major innovation in a basic industry. *Metallurgical Transactions* Vol. 4, 1439–1447.
- [8] Swinbourne, D.R. , Kho, T.S., Blanpain, B., Arnout, S., Langberg, D.E. “Understanding stainless steel making through computational thermodynamics: Part 3 - AOD converting” *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy* Volume 121, Issue 1, 2012, Pages 23-31.
- [9] Devine, T.M., Drummond, B.J. “Accelerated intergranular corrosion test for detecting sensitization in low chromium ferritic stainless steels”. *Corrosion*. Volume 38, Issue 6, June 1982, Pages 327-330.
- [10] Pistorius, P.C., Coetzee, M. “Sensitization of type 430 ferritic stainless steel during continuous annealing” *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. Volume 96, Issue 3, May 1996, Pages 119-125.
- [11] Danilina, O.B. “The reasons for the embrittlement of ferritic-austenitic stainless steels” *Metal Science and Heat Treatment*” Volume 12, Issue 5, May 1970, Pages 369-372.
- [12] Resende de Castro, A. L., Mirra de Paula e Silva, E., Modenesi, P. J. “Efeitos de tratamentos térmicos pós-soldagem na dureza e microestrutura de aço inoxidáveis

ferríticos a 17% de cromo” *Metalurgia ABM*. Volume 42, Issue 346, September 1986, Pages 645-647.

[13] Sedriks, A.J. “Advanced materials in marine environments” *Materials Performance*. Volume 33, Issue 2, February 1994, Pages 56-63.

[14] Cotchen, J.K., Eichert, T., Tembergen, D., Triplat, J. “Operating principle and plant design of the VD/VOD facility at Thyssen Krupp Acciai Speciali Terni for the production of superferritic stainless steel” *Iron and Steel Technology*. Volume 7, Issue 10, October 2010, Pages 45-53.

[15] Lindenberg, H.-U., Schubert, K.H., Zoercher, H. “Development of Stainless Steel Melting Technology. [Entwicklung der schmelzmetallurgie nichtrostender staehle]” *Stahl und Eisen*. Volume 107, Issue 25-26, 1 January 1987, Pages 1197-1204.

[16] J. R. Davis “Stainless Steel” *ASM Specialty Handbook*, ASM International, Metals Park, Ohio (1996).

[17] Lim, L.C., Lai, M.O., Ma, J., Northwood, D.O., Miao, B. “Tempering of AISI 403 stainless steel” *Materials Science and Engineering A*. Volume 171, Issue 1-2, 1 November 1993, Pages 13-19.

[18] Albertini, M, Herrero-Climent, M., Lázaro, P., Rios, J.V., Gil, F.J. “Comparative study on AISI 440 and AISI 420B stainless steel for dental drill performance” *Materials Letters*, Volume 79, 15 July 2012, Pages 163-165.

[19] Rajan, R.K., Kumar, H., Albert, S.K, Vijayaram, T.R. “Sliding friction and wear characteristics of grade 410 martensitic stainless steel” *Applied Mechanics and Materials*, Volume 592-594, 2014, Pages 1346-1351.

[20] Mariano, N.A., Pereira, V.F., Rodrigues, C.A.D., Di Lorenzo, P.L., Rollo, J.M.D.D.A. “Caracterização da temperabilidade e das curvas de transformação de fases de aços inoxidáveis martensíticos do tipo FeCrNi” *Revista Escola de Minas*. Volume 60, Issue 1, January 2007, Pages 163-167.

- [21] W.G. Guo, S. Nemat-Nasser “Flow stress of Nitronic-50 stainless steel over a wide range of strain rates and temperatures” *Mechanics of Materials* 38 (2006) 1090–1103.
- [22] K.-L. Hsu, T.M. Ahn, D.A. Rigney “Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels” *Wear*, Volume 60, Issue 1, April 1980, Pages 13–37.
- [23] Z.Y. Yang†, M.G.S. Naylor, D.A. Rigney “Sliding wear of 304 and 310 stainless steels” *Wear*, Volume 105, Issue 1, 2 September 1985, Pages 73–86.
- [24] A. J. Sedriks “Corrosion resistance of austenitic Fe-Cr-Ni-Mo alloys in marine environments” *International Materials Reviews*, Volume 27, Issue 1 (01 January 1982), pp. 321-353.
- [25] A. J. Sedriks “New Stainless Steels for Seawater Service” *Corrosion*, June 1989, Vol. 45, No. 6, pp. 510-518. (1989).
- [26] L. Shi, D.O. Northwood “The mechanical behavior of an AISI type 310 stainless steel” *Acta Metallurgica et Materialia*, Volume 43, Issue 2, February 1995, Pages 453–460.
- [27] Bäßler, R., Alves, H., Weltschev, M., Langer, M. “Corrosion resistance of alloy 31 and 59 in highly corrosive dangerous goods” in *Corrosion 2010*, NACE - International Corrosion Conference Series; San Antonio, TX; United States; 14 March 2010 through 18 March 2010.
- [28] A.C. Lewis, J.F. Bingert, D.J. Rowenhorst, A. Gupta, A.B. Geltmacher, G. Spanos “Two-and three-dimensional microstructural characterization of a super-austenitic stainless steel” *Materials Science and Engineering: A*, Volume 418, Issues 1–2, 25 February 2006, Pages 11–18.
- [29] B. Bahar, J. Frodigh, P. Kangas, U. Kivisäkk “Corrosion resistance, especially in inorganic and organic acids and mixtures; workability” Patent US7081173 B2, 25 Jul 2006.

- [30] Phillips, N.S.L., Scott Chumbley, L., Gleeson, B. “Phase transformations in cast superaustenitic stainless steels” *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 18, Issue 9, December 2009, Pages 1285-1293.
- [31] “Austenitic chromium-manganese stainless steel- A European approach” *Materials and Applications Series*, Vol. 12, The European Stainless Steel Development Association, (2012).
- [32] Pierre-Jean Cunat “Stainless steel properties for structural automotive applications” in *Metal Bulletin International Automotive Materials Conference*, Cologne, 21st to 23rd June 2000.
- [33] M. Murayama, Y. Katayama and K. Hono “Microstructural Evolution in a 17-4 PH Stainless Steel after Aging at 400°C” *Metallurgical Materials Transactions A*. Vol. 30A, pp. 345-353. 1999.
- [34] M. W. Abd Rashid, M. Gakim, Z. M. Rosli, M. A. Azam “Formation of Cr_{23}C_6 during the sensitization of AISI 304 stainless steel and its effect to pitting corrosion” *International Journal of Electrochemical. Science*, 7 (2012) pp. 9465 – 9477.
- [35] N. Srisuwan “Investigation of chromium carbide precipitation and corrosion behavior on stainless steel 304 for welding process development” in *2nd RMUTP International Conference: Green Technology and Productivity Bangkok* (2010) pp. 102-107.
- [36] M. Terada , M. Saiki, I. Costa, A. F. Padilha “Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.4970” *Journal of Nuclear Materials* 358 (2006) 40–46.
- [37] http://www.steeldata.info/carbides/demo/list/stainless_steels.html
- [38] R. Menon, J. G. Wallin, F. L. LeClaire “Stainless steel weld overlays with enhanced wear resistance” *Patent US8124007 B2*, 28 Feb 2012

- [39] Psyllaki, P.P., Pantazopoulos, G., Pistoli, A. “Degradation of stainless steel grids in chemically aggressive environment” *Engineering Failure Analysis*, Volume 35, 15 December 2013, Pages 418-426.
- [40] Parnian, N. “Failure analysis of austenitic stainless steel tubes in a gas fired steam heater” *Materials and Design*, Volume 36, April 2012, Pages 788-795.
- [41] Schwind, M., Källqvist, J., Nilsson, J.O., Ågren, J., Andrén, H.O. “ σ -phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels” *Acta Materialia*, Volume 48, Issue 10, 14 June 2000, Pages 2473-2481.
- [42] E. C. Bain, W. E. Griffiths, “An introduction to the Iron-Chromium Nickel alloys,” *Transactions American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*, vol. 75, pp. 166–213, 1927.
- [43] D. Y. Kobayashia, S. Wolyneć “Evaluation of the Low Corrosion Resistant Phase Formed During the Sigma Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels” *Materials Research*, vol.2 n.4, pp. 239-247 (1999).
- [44] E. o. Hall and S. H. Algie “The sigma phase” *Metallurgical Reviews*, Vol. 11 (1966) pp. 61-88.
- [45] C. C. Hsieh, W. Wu “Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels” *ISRN Metallurgy*, Volume 2012 (2012), Article ID 732471, 16 pages.
- [46] A.P. Harshaa, U.S. Tewaria, B. Venkatramanb “Solid particle erosion behaviour of various polyaryletherketone composites” *Wear*, 254 (2003) pp. 693-712.
- [47] Y. H. Dou, Y. Li, Z. G, Wang, Z. Li “Study of the Erosion-Corrosion Behavior of P110, N80 and VM140 Steel in 3.5wt.%NaCl Solutions with Sand” *Advanced Materials Research*, Vol. 683, pp. 353-356, (2013).
- [48] E. Krogstad “Degradation mechanisms due to wear and corrosion interaction of cutter tools used in Tunnel Boring Machines”, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), Master thesis, (2013).

- [49] I García, D Drees, J.P Celis “Corrosion-wear of passivating materials in sliding contacts based on a concept of active wear track area” *Wear*, Volume 249, Issues 5–6, June 2001, Pages 452–460.
- [50] J. P. Celis , P. Ponthiaux, F. Wenger “Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces”, *Wear*, Volume 261, Issue 9, 20 November 2006, Pages 939–946.
- [51] Lindley, T.C. “Fretting fatigue in engineering alloys”, *International Journal of Fatigue*, Volume 19, Issue SUPPL.1, 1997, Pages S39-S49.
- [52] Waterhouse, R.B. “Fretting Corrosion”. Pergamon Press, Oxford, (1972).
- [53] Salles, L. , Blanc, L., Thouverez, F., Gousskov, A.M. “Dynamic analysis of fretting-wear in friction contact interfaces” *Proceedings of the ASME Turbo Expo*, Volume 5, Issue PART A, 2008, Pages 543-554, Berlin; Germany; 9 June 2008 through 13 June 2008.
- [54] Y. Berthier, L. Vincent, M. Godet “Fretting fatigue and fretting wear”, *Tribology International*, Volume 22, Issue 4, August 1989, Pages 235–242.
- [55] Mahagaonkar, S.B., Seemikeri, C.Y., Brahmanekar, P.K “Shot peening process: The - state - of – art” in *Process Control: Problems, Techniques and Applications*, Ed. Werther, S.P., Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge NY, (2014).
- [56] Liu, J., Dong, H., Buhagiar, J., Song, C.F., Yu, B.J., Qian, L.M. , Zhou, Z.R. “Effect of low-temperature plasma carbonitriding on the fretting behaviour of 316LVM medical grade austenitic stainless steels”, *Wear*, Volume 271, Issue 9-10, 29 July 2011, Pages 1490-1496.
- [57] Ramesh, R., Gnanamoorthy, R. “Effect of post oxidation on the fretting wear behavior of liquid nitrided En 24 steel”, *Surface and Coatings Technology*, Volume 200, Issue 12-13, 31 March 2006, Pages 3926-3932.
- [58] P. A. Engel, J. L. Sirico “Impact Wear Study of Lubricated Contacts” *A S L E Transactions*, Volume 18, Issue 4, 1975, pp. 279-289.

- [59] N. Solomon and I. Solomon “Deformation induced martensite in AISI 316 stainless steel”, *Revista de Metalurgia*, 46 (2), Marzo-Abril, pp. 121-128, 2010.
- [60] T. Dally, K. Weinberg “Deformation induced martensite transformation in a cold-worked forming process of austenitic stainless steel” *Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics*, Volume 12, Issue 1, pages 321–324, December 2012.
- [61] Schumacher, W.J. “Corrosive wear principles”, *Materials Performance*, Volume 32, Issue 7, July 1993, Pages 50-53.
- [62] W.J. Schumacher “Nitrogen strengthened austenitic stainless steel for improved corrosive wear resistance”, in *New Developments in Stainless Steel Technology*, American Society for Metals Conference Proceedings, pp. 107-116, (1985).
- [63] Schumacher, W.J. “Metals for nonlubricated wear” *Machine Design*, Volume 48, Issue 6, 1 January 1976, Pages 57-59.
- [64] R.S. Miller “Corrosion in pumps and other damage mechanisms” in *Proceedings of the Tenth International Pump Users Symposium*, Ed. Dara Childs, International Pump Users Symposium, Jean C. Bailey, Texas A & M University. Turbomachinery Laboratory, pp. 119-132, (1993).
- [65] “Review of the wear and galling characteristics of stainless steel”, *Designers handbook series*, American Iron and Steel Institute, Washington, April 1978.
- [66] “Armco NITRONIC 60 Stainless Steel”, Armco, Inc., Middletown, Ohio, 1984.
- [67] M. Yang “Nitriding – fundamentals, modeling and process optimization”, PhD Thesis, Worcester Polytechnic Institute, April 2012.
- [68] E.J. Mittemeijer “Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing” in *ASM Handbook*, Volume 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes, ASM International, Metals Park, Ohio, 2013.
- [69] D. Pye “Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing” ASM International, Metals Park, Ohio (2003).

- [70] D. López, N. Alonso-Falleiros, A. P. Tschiptschin “Effect of nitrogen on the corrosion–erosion synergism in an austenitic stainless steel”, *Tribology International*, Vol. 44, (2011), pp. 610-616.
- [71] D. J. Weber, N. Matsuyuki “Selective nitriding on a 3d surface” Patent US20110317340 A1, 29 Dic 2011.
- [72] C. E. Pinedo “The use of selective plasma nitriding on piston rings for performance improvement” *Materials & Design*, Volume 24, Issue 2, April 2003, Pages 131–135.
- [73] B.A. Behrens, A. Bouguecha, I. Lüken, J. Mielke, M. Biströn “Tribology in hot forging” in *Comprehensive Materials Processing*, Ed. M.S.J. Hashmi, Elsevier, Amsterdam, (2014).
- [74] D. Yonekura¹, K. Ozaki, R. Shibahara, I. Lee, R. Murakami “Very High Cycle Fatigue Behavior of Plasma Nitrided 316 Stainless Steel” in 13th International Conference on Fracture June 16–21, 2013, Beijing, China.
- [75] Kikuchi, S., Nakahara, Y., Dobashi, K., Komotori, J. “Effects of FPP/gas nitriding hybrid surface treatment on fatigue properties of austenitic stainless steel (SUS316)”, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Volume 61, Issue 8, August 2012, Pages 680-685.
- [76] Xi, Y.T., Liu, D.X., Han, D., Han, Z.F. “Improvement of mechanical properties of martensitic stainless steel by plasma nitriding at low temperature” *Acta Metallurgica Sinica*, Volume 21, Issue 1, February 2008, Pages 21-29.
- [77] “Research on the iron-nitrogen system” Massachusetts Institute of Technology technical report Project No. TR3-3002D, (1949).
- [78] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, R. H. Nafziger “The Fe-N (Iron-Nitrogen) system” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, August 1987, Volume 8, Issue 4, pp 355-377.

- [79] J. Stein, R. E. Schacherl, M. Jung, S. Meka, B. Rheingans and E. J. Mittemeijer “Solubility of nitrogen in ferrite; the Fe–N phase diagram,” *International Journal of Materials Research*: Vol. 104, No. 11, pp. 1053-1065.
- [80] T. Liapina “Phase transformations in interstitial Fe-N alloys” PhD Thesis, University of Stuttgart, April 2005.
- [81] E. Carpenne, M. Kahle, M. Han, P. Schaaf “Mössbauer investigation of surface processing by pulsed laser irradiation in reactive atmospheres”, in *Material Research in Atomic Scale by Mössbauer Spectroscopy*, Ed. M. Mashlan et. Al., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 177-186, (2003).
- [82] P. Villars, K. Cenzual, J. Daams, R. Gladyshevskii, O. Shcherban, V. Dubenskiy, N. Melnichenko-Koblyuk, O. Pavlyuk, S. Stoiko, L. Sysa “Fe₄N” Structure Types. Part 1: Space Groups (230) Ia-3d -(219)-F43-c Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter Volume 43A1, 2004, p 1.
- [83] S. S. Akhtar, A. F. M. Arif, B. S. Yilbas “Evaluation of gas nitriding process with in-process variation.
- [84] W. Pepperhoff, M. Acet “Constitution and Magnetism of Iron and its Alloys” Ed. Springer-Verlag, Berlín, (2001).
- [85] K. Yamaguchi, T. Yui, K. Yamaki, I. Takeya, K. Kadowaki, T. Suemasu “Epitaxial growth of ferromagnetic Fe₃N films on Si(1 1 1) substrates by molecular beam epitaxy” *Journal of Crystal Growth* 301–302 (2007) 597–601.
- [86] E.J. Mittemeijer; J.T. Slycke “Chemical potentials and activities of nitrogen and carbon by gaseous nitriding and carburizing atmospheres”, *Surface Engineering*, Volume 12, Issue 2 (01 January 1996), pp. 152-162.
- [87] G. E. Totten “Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies” CRC Press, Boca Raton, Florida (2007).

- [88] D.Q. Peng, T.H. Kim, J.H. Chung, J.K. Park “Development of nitride-layer of AISI 304 austenitic stainless steel during high-temperature ammonia gas-nitriding”, *Applied Surface Science*, Vol. 256 (2010) pp. 7522–7529.
- [89] K.M. Winter “Gaseous nitriding: in theory and in real life”, United Process Control report, (2009).
- [90] R. C. Sharma “Principles of heat treatment of steels”, New Age International Publishers Ltd., New Delhi, (2003).
- [91] “Plasma nitriding for advanced coating”, *Foundry Trade Journal*, Volume 178, Issue 3611, January 2004, Page 15.
- [92] Pinedo, C.E. “Nitretação por plasma de aços inoxidáveis”, *Metalurgia e Materiais*, Volume 60, Issue 543, April 2004, Pages 162-164.
- [93] Pinedo, C.E., Monteiro, W.A. “Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel”, *Journal of Materials Science Letters*, Volume 20, Issue 2, 15 January 2001, Pages 147-149.
- [94] P. Jacquet, J.B. Coudert, P. Lourdin “How different steel grades react to a salt bath nitrocarburizing and post-oxidation process: Influence of alloying elements”, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 4064-4067, (2011).
- [95] F.E. Harris “Case-depth, an attempt at practical definition”, *Metal Progress*, pp. 265-271, August 1943.
- [96] J. R. Davis “Surface Hardening of Steels: Understanding the Basics”, ASM International, Metals Park, Ohio, (2002).
- [97] B. Edenhofer, D. Joritz, W. Lerche “New developments in gaseous ferritic nitrocarburizing by using hydrocarbon gases”, *La Metallurgia Italiana*, luglio-agosto 2008, pp. 15-20.

- [98] Peng, D.Q., Kim, T.H., Chung, J.H., Park, J.K., “Development of nitride-layer of AISI 304 austenitic stainless steel during high-temperature ammonia gas-nitriding”, *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp.7522–7529 (2010).
- [99] Xi, Y., Liu, D., Han, D., “Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, pp.2577–2583 (2008).
- [100] G. Li, Q. Peng, J. Wang, C. Li, Y. Wang, J. Gao, S. Chen, B. Shen “Surface microstructure of 316L austenitic stainless steel by the salt bath nitrocarburizing and post-oxidation process known as QPQ” *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 2865–2870.
- [101] K. Marušić, H. Otmačić, D. Landek, F. Cajner, E. Stupnišek-Lisac “Modification of carbon steel surface by the Tenifer® process of nitrocarburizing and post-oxidation” *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3415–3421.
- [102] J. M. Cullen, A. Cameron “Wear Properties of Salt-Bath Carbonitrided Steels” *ASLE Transactions*, Volume 25, Issue 1, 1982, pp. 64-70.
- [103] A. Gaucher, G. Guilhot “Method of maintaining at very low values the content of cyanide in salt baths containing cyanates” Patent US4006043 A, (1977).
- [104] T. Kumar, P. Jambulingam, M. Gopal, A. Rajadurai “Surface hardening of AISI 304, 316, 304L AND 316L SS using cyanide free bath nitriding process”, in *International Symposium of Research Students on Materials Science and Engineering*, December 2004, Chennai India.
- [105] F. Cajner, D. Landek, E. Stupnisek-Lisac “Improvement of properties of steels applying salt bath nitrocarburizing with post-oxidation”, *Materiali in tehnologije*, 37 (6), pp. 333-339, (2003).
- [106] Joseph Lucas Ltd., United Kingdom, British Patent 1,011,580.

- [107] H.T. Chen , M.F. Yan, , S.S. Fu “Martensite transformation induced by plasma nitrocarburizing on AISI304 austenitic stainless steel”, *Vacuum*, Volume 105, July 2014, Pages 33–38.
- [108] Mahzoon, F. , Behgozin, S.A., Bahrololoom, M.E., Javadpour, S. “Study the fatigue-wear behavior of a plasma electrolytic nitrocarburized (PEN/C) 316L stainless steel” *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 21, Issue 8, August 2012, Pages 1751-1756.
- [109] Abd El-Rahman, A.M., Negm, N.Z., Prokert, F., El-Hossary, F.M., Richter, E., Möller, W. “Depth-related microstructure of rf plasma nitrocarburized austenitic stainless steel”, *Surface and Coatings Technology*, Volume 191, Issue 1, 1 February 2005, Pages 140-147.
- [110] F.A.P. Fernandes,, S.C. Heck, R.G. Pereira, A. Lombardi-Neto, G.E. Totten, L.C. Casteletti “Wear of plasma nitrided and nitrocarburized AISI 316L austenitic stainless steel”, *Journal of Achivements in Materials and Manufacturing Engineering*, Volumen 40, Issue 10, pp. 75-79, June 2010.
- [111] <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/39403.pdf>
- [112] Chen, F.-S. , Chang, C.-N “Effect of CH₄ addition on plasma nitrocarburizing of austenitic stainless steel”, *Surface and Coatings Technology*, Volume 173, Issue 1, 1 August 2003, Pages 9-18.
- [113] X. Ye, J. Wu, Y. Zhu, J. Hu “A study of the effect of propane addition on plasma nitrocarburizing for AISI 1045 steel”, *Vacuum*, Volume 110, December 2014, Pages 74-77.
- [114] M. Fattah, F. Mahboubi “Comparison of ferritic and austenitic plasma nitriding and nitrocarburizing behavior of AISI 4140 low alloy steel”, *Materials & Design*, Volume 31, Issue 8, September 2010, Pages 3915–3921.

- [115] Simmons, J.W., Atteridge, D.G., Rawers, J.C., “Sensitization of high-nitrogen austenitic stainless steels by dichromium nitride precipitation, corrosion”, *Corrosion*, Vol. 50(7), pp.491-501 (1994).
- [116] T. Malinova, S. Malinov, and N. Pantev, “Simulation of microhardness profiles for nitrocarburized surface layers by artificial neural network,” *Surf. Coating Technology*, 2001.
- [117] T. Bell, *Heat Treating*, Vol. 4 of ASM Handbook, ch. Gaseous and Plasma Nitriding of Steels. ASM International, 1991.
- [118] M. Fattah and F. Mahboubi, “Comparison of ferritic and austenitic plasma nitriding and nitrocarburizing behavior of AISI 4140 low alloy steel,” *Materials and Design*, no. 31, pp. 3915–3921, 2010.
- [119] T. Holm, “Furnace atmospheres no. 3, gas nitriding and nitrocarburizing.” [http://heattreatment.linde.com/international/web/lg/ht/like35lght.nsf/repositorybyalias/wp_ntrdg_3/\\$file/3.pdf](http://heattreatment.linde.com/international/web/lg/ht/like35lght.nsf/repositorybyalias/wp_ntrdg_3/$file/3.pdf).
- [120] M. A. J. Somers, “Thermodynamics, kinetics and microstructural evolution of the compound layer; a comparison of the states of knowledge of nitriding and nitrocarburizing,” *Heat Treatment of Metals*, no. 4, pp. 92–102, 2000.
- [121] Jun Wang, Yuanhua Lin, Qiang Zhang, Dezhi Zeng, Hongyuan Fan. “Effect of treatment time on the microstructure of austenitic stainless steel during low-temperature liquid nitrocarburizing”. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, Volume 45, Issue 10, September 2014, Pages 4525-4534.
- [122] http://www.durferrit.de/media/pdf/Tenifer_QPQ_eng.pdf
- [123] Kunst, H “Improving corrosion and wear resistance by salt bath nitrocarburizing plus oxidizing in automated facilities”, in *Advances in Surface Treatments: Technology - Applications - Effects*, Proceedings of the AST World

Conference - Advances in Surface Treatments and Surface Finishing, Volume 5.; Paris, France; (1987).

[124] S. G. Tsikh, V. I. Grishin, A. V. Supov, V. N. Lisitskii, Y. A. Glebova “Advancement of the process of carbonitriding”, Metal Science and Heat Treatment, Vol. 52, Nos. 9 – 10, 2010, pp. 408-412.

[125] Jacquet, P., Coudert, J.B., Lourdin, P. “How different steel grades react to a salt bath nitrocarburizing and post-oxidation process: Influence of alloying elements”, Surface and Coatings Technology, Vol. 205, pp.4064–4067 (2011).

[126] Krishnaraj, N., Iyer, K.J.L., Sundaresan, S., “Scuffing resistance of salt bath nitrocarburized medium carbon steel”, Wear, Vol. 210, pp.237-244 (1997).

[127] Yeung, C.F, Lau, K.H., Li, H.Y., Luo, D.F., “Advanced QPQ complex salt bath heat treatment”, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 66, pp.249-252 (1997).

[128] Yu, Y., He, B., Shi, J., “The effect of QPQ salt-bath nitriding on microstructure and wear resistance of 4Cr5MoSiV1 steel”, Advanced Materials Research, Vol. 154-155, pp.57-60 (2011).

[129] G. Wahl, S. Alwart “Reducing costs and improving the tribological properties by nitrocarburizing” in Proceedings of the 16th ASM Heat Treatment Society Conference & Exposition, March 1996, Cincinnati, Ohio, pp. 173-180.

[130] G. Wahl “Improving component properties by Tufftride TF1 salt bath nitrocarburizing, mechanical processing and oxidizing” Durferit - technical information, Degussa, Brazing Techniques and Durferit Processes Division, 1988.

[131] N. Krishnaraj , K.J.L. Iyer, S. Sundaresan “Scuffing resistance of salt bath nitrocarburized medium carbon steel”, Wear, Vol. 210, (1997), pp. 237-244.

[132] Babul, T., Kucharieva, N., Nakonieczn, A., Senatorski, J., “Structure and properties of nitrocarburized diffusion layers generated on high-speed steels”, Journal of Materials Engineering and Performance, Vol. 12(6), pp.696-700 (2003).

- [133] ASTM G171-03(2009)e2 "Standard Test Method for Scratch Hardness of Materials Using a Diamond Stylus".
- [134] ASTM G99-05(2010) "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus".
- [135] ASTM G5-94(2004) "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements".
- [136] Archard, J.F., "Contact and rubbing of flat surface", Journal of Applied Physics, Vol. 24, pp.981-988 (1953).